

ORSAY
SERIE A,
N° D'ORDRE

81

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Guy MOREAU

PREMIERE THESE

EFFETS DE L'IRRADIATION AUX NEUTRONS RAPIDES
SUR LES PHENOMENES LIES A LA DIFFUSION DANS LE SYSTEME ALUMINIUM-MAGNESIUM

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

L'ultravide et ses applications en métallurgie

Soutenues le 6 juin 1969 devant la Commission d'Examen

M. LACOMBE Président

Mme LAMBERT

MM. PHILIBERT
CALAIS Examineurs

ORSAY
SERIE A,
N° D'ORDRE
81

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Guy MOREAU

PREMIERE THESE

**EFFETS DE L'IRRADIATION AUX NEUTRONS RAPIDES
SUR LES PHENOMENES LIES A LA DIFFUSION DANS LE SYSTEME ALUMINIUM-MAGNESIUM**

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

L'ultravide et ses applications en métallurgie

Soutenues le 6 juin 1969 devant la Commission d'Examen

M. LACOMBE

Président

Mme LAMBERT

MM. PHILIBERT

CALAIS

Examineurs



Ce travail a été effectué au Commissariat à l'Energie Atomique, dans les Services des Eléments Combustibles au Plutonium et d'Etudes Radiométallurgiques. Nous exprimons notre vive reconnaissance à M. SEBILLEAU qui nous a permis de le présenter sous forme de thèse.

Que M. P. LACOMBE, Professeur à la Faculté des Sciences d'ORSAY, et à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires de SACLAY, Directeur du Centre de Recherches Métallurgiques à l'Ecole des Mines de PARIS, reçoive nos sincères remerciements pour avoir bien voulu s'intéresser à cette étude et accepter la présidence de ce jury.

Que Mme LAMBERT et M. PHILIBERT qui ont bien voulu en être membres soient également remerciés.

L'idée de ce travail revient à M. QUÈRÉ. Il y a consacré beaucoup de temps, ainsi que, plus proches de nous, MM. CALAIS et CORNET. Qu'ils soient associés dans le même esprit de gratitude.

Nous ne saurions oublier tous ceux qui, du point de vue technique, nous ont aidé dans ce travail et nous remercions sincèrement MM. ABBÉ, MÈNEZ et tout le personnel du Groupe d'Etudes et Fabrications, ainsi que MM. BRÉANT, FRANZETTI et tout le personnel de la Section Exploitation de Triton.

Enfin, nous sommes heureux d'exprimer notre reconnaissance à tous nos collègues tant pour leur aide tangible que pour leurs encouragements.

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	4
1. - Préparation et examen micrographique des couples	4
1.1- Matériaux utilisés	4
1.2- Préparation des couples	5
1.3- Examen des couples	5
2. - Microanalyse X	6
2.1- Choix de la tension et de la raie d'analyse	6
2.2- Principe des corrections	7
2.3- Echec de la méthode et ses raisons probables	9
2.4- Corrections utilisées dans ce travail . . .	10
3. - Rayons X	11
4. - Résistivité	11
5. - Dispositif pour les recuits sous irradiation	12
5.1- Généralités	12
5.2- Description de l'ensemble	12
5.3- Calcul et réalisation du four	14
5.4- Mesure et régulation des températures Résultats obtenus - Etalonnages	19
5.5- Mesure des flux	21
6. - Activité des différents matériaux après irradiation	22
6.1- Généralités	22
6.2- Activité dans la pratique et tentative d'interprétation	22

CHAPITRE 2 - DIFFUSION CHIMIQUE ET DIAGRAMME DE PHASES DANS LE SYSTEME Al - Mg	25
1. - Croissance des zones de diffusion	25
1.1- Rappel du diagramme	25
1.2- Examen micrographique des couples Al pur - Mg pur	26
1.3- La croissance des zones	27
1.4- Analyse des résultats	30
2. - Solubilité	31
3. - Diffusion chimique	31
3.1- Coefficients de diffusion en phase α	32
3.2- Coefficients de diffusion en phase δ	38
3.3- Effet Kirkendall	39
4. - La phase γ	41
CHAPITRE 3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX SOUS IRRADIATION	44
1. - Solubilité	44
2. - Croissance des zones de diffusion	45
3. - Diffusion chimique	47
3.1- Coefficients de diffusion en phase α	48
3.2- Diffusion en phase δ	51
3.3- Coefficients intrinsèques	52
4. - La phase γ	53
CHAPITRE 4 - INTERPRETATION DES PHENOMENES OBSERVES SOUS IRRADIATION	54
1. - Solubilité	55
1.1- Concentration en lacunes libres et en lacunes liées dans un alliage dilué à l'équilibre thermodynamique	55

1.2- Influence d'une sursaturation en lacunes	61
1.3- Conclusion	64
1.4- Cas des alliages à forte teneur	64
1.4.1- Association statistique	65
1.4.2- Autres théories	68
2. - Croissance des zones - Analyse de la formule de Kidson	70
3. - Diffusion chimique	73
3.1- Présentation du problème	73
3.2- Elimination des lacunes et des intersti- tiels en excès sur des puits	74
3.3- Elimination des lacunes par recombinaison directe avec les interstitiels	82
3.4- Elimination des lacunes à la fois par migration et par recombinaison	83
3.5- Conclusion	85
CHAPITRE 5 - CONCLUSION	86
BIBLIOGRAPHIE	89
ANNEXE I	94
ANNEXE II	99
TABLEAUX	101

* sauf spécification contraire, il sera toujours question, dans ce travail, de concentrations en % poids de magnésium.

EFFETS DE L'IRRADIATION AUX NEUTRONS RAPIDES
SUR LES PHENOMENES LIES A LA DIFFUSION
DANS LE SYSTEME ALUMINIUM-MAGNESIUM

INTRODUCTION

L'étude des effets de l'irradiation neutronique sur la diffusion dans le système aluminium-magnésium présente un intérêt à la fois technologique et théorique. En effet, l'aluminium et le magnésium sont largement utilisés comme matériaux de structure dans les réacteurs. D'autre part, l'analyse théorique de l'accélération de la diffusion sous irradiation, due à une sursaturation permanente de défauts ponctuels, a été faite par DIENES et DAMASK dans les cas les plus simples (autodiffusion). Les effets observés expérimentalement sont locaux (mise en ordre par exemple). Aucune expérience n'avait été tentée jusqu'à maintenant à propos de diffusion macroscopique dans un gradient de concentration important. C'est ce que nous avons voulu faire dans le cas du système Al-Mg.

Le diagramme aluminium-magnésium est intéressant à maints égards (fig. 1). D'abord, ces deux métaux ont un point de fusion assez bas, ce qui, empiriquement, permet de prévoir des coefficients de diffusion facilement mesurables sans installation particulière ni recuit de trop longue durée. D'autre part, ce diagramme présente deux solutions solides Al(Mg) et Mg(Al), étendues jusqu'à 15 % at* à 440° (phases α et β). On constate la présence de deux composés définis à petit domaine d'existence, les phases β et ϵ (à peu près inconnues d'ailleurs) et d'un composé à large domaine d'existence, la phase γ , avec une hypothétique transformation

* sauf spécification contraire, il sera toujours question, dans ce travail, de concentrations en % poids de magnésium.

ordre-désordre $\gamma \rightleftharpoons \gamma'$ sur laquelle nous reviendrons.
Enfin, l'aluminium et le magnésium se dosent bien par micro-analyse.

Toutes ces données, ajoutées au fait que l'aluminium et le magnésium se désactivent très vite après irradiation aux neutrons, faisaient (intérêt technologique écarté) qu'a priori ce système pouvait parfaitement convenir pour étudier le comportement d'un couple de diffusion sous conditions thermiques normales et sous irradiation.

Les coefficients de diffusion et les structures des phases sont connus depuis une trentaine d'années. Nous avons cependant mesuré ces coefficients afin de pouvoir les comparer sûrement à ceux obtenus sous irradiation dans le même système d'étalonnage. Enfin, le travail aurait été incomplet si nous n'avions pas comparé l'évolution des différentes phases en fonction de la température et du temps sous flux et hors flux.

La diffusion dans les systèmes compacts se fait par un mécanisme lacunaire. On conçoit donc que l'irradiation produisant de nouveaux défauts, ceux-ci seront éliminés plus ou moins rapidement et qu'il doit donc y avoir une gamme de températures dans laquelle les lacunes en excès auront une durée de vie suffisante pour contribuer à la diffusion en l'accélérant. C'est en effet ce qui est constaté (augmentation des coefficients de diffusion et accélération de la croissance des zones).

On peut rattacher à cette étude l'effet d'un excès de lacunes sur les limites de solubilité. On verra (chapitre 4) que micrographiquement, la solubilité du magnésium dans l'aluminium (et vice versa) augmente sous flux neutronique. L'interaction atome de Mg - lacune étant forte, on pourrait penser favoriser

ainsi la dissolution du magnésium par irradiation. Le raisonnement à partir d'un alliage dilué à l'équilibre thermodynamique conduit à la conclusion inverse. La considération de modèles plus complexes (alliages à forte teneur) est aussi difficile, Les atomes de soluté doivent, en présence d'un excès de lacunes, se fixer sous forme d'amas non décelables par les méthodes courantes. Aussi en déduisons-nous que cette augmentation micrographique de la solubilité n'est qu'apparente.

Chapitre 1

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Tout notre travail se construit essentiellement autour de deux techniques : l'observation des échantillons en laboratoire d'une part, faisant appel à la métallographie, à la microanalyse X, aux rayons X et à la résistivité, et d'autre part l'irradiation nécessitant la construction d'un appareillage et la connaissance exacte de la dose de neutrons reçue par les échantillons.

1 - Préparation et examen micrographique des couples de diffusion.

1.1 - Matériaux utilisés .

Les matériaux de départ sont de l'aluminium JONHSON-MATTHEY, du magnésium LEYTES. Les fils de tungstène (diamètre 15μ) pour la confection des grilles (utilisées pour le repérage des interfaces) sont de la marque BALLOFET. L'analyse spectrographique donne comme principales impuretés (en 10^{-6} poids)

aluminium : B < 2. Cr < 10. Cu < 20. Fe < 20. Li < 0,5.
Mn < 1. Mg < 50. Si < 20. Ti < 10. Zn < 30.

magnésium : B < 5. Cr < 10. Cu : 20. Fe < 50. Li < 1.
Mn < 20. Si < 20. Ti < 10. Zn < 100. Al < 50.

tungstène : (qualitativement) - éléments en traces : Mo -
Eléments en faibles traces : Ag. Al. Ca. Cu.
Fe. Mg. Mn. Ni. Si.

Les différents alliages furent élaborés par TREFIMETAUX. Diverses analyses donnent comme valeurs moyennes :

Cu : 40. Fe : 81. Mn : 65. Si : 20. B et Li < 2.

1.2 - Préparation des couples.

Les pastilles (diamètre 6 mm) sont d'abord polies au papier 600 puis avec des pâtes diamant de 6μ et de $0,25\mu$ sur des feutres très doux. Après nettoyage au trichlorethylène, on interpose la grille de tungstène (une dizaine de fils). Le couple est bloqué dans une petite presse à vis précédemment décrite (1). On bloque sous une pression d'environ 50 kg/cm^2 et l'ensemble est recuit quelques heures à une température inférieure à celle du traitement de diffusion. Puis, le couple est scellé dans une ampoule de pyrex sous vide "primaire". Le "rendement" des collages est bon à haute température, franchement mauvais aux basses, par exemple 25 % de réussite à 200° .

1.3 - Examen des couples.

Le couple est trempé à l'air puis scié perpendiculairement à l'interface et aux fils. Le polissage mécanique s'effectue comme précédemment. Le polissage électrolytique se fait au

tampon (solution "BEPER"* - 45 V à vide, quelques secondes sans que le tampon touche le métal). Les résultats sont bons d'autant que cette solution colore plus ou moins le couple. On peut parfaire l'attaque (surtout pour la phase ξ) avec de l'acide picrique en solution aqueuse (saturée) ou avec de l'acide fluorhydrique (à 1 % dans de l'alcool éthylique). Le seul ennui avec cette méthode est que le "BEPER" attaque assez rapidement la région correspondant à la solubilité de Al dans Mg (c'est-à-dire contre la phase γ). Aussi a-t-on intérêt à soigner le polissage mécanique pour limiter la durée du polissage électrolytique.

Le couple peut alors être examiné ou analysé.

2 - Microanalyse X.

2.1 - Choix de la tension et de la raie d'analyse.

L'instrument de base est la microsonde. Cependant la méthode ne va pas sans difficulté. Eu égard aux faibles valeurs des niveaux K des éléments à analyser ($V_{KMg} = 1303$ V et $V_{KAl} = 1559$ V), il faudra opérer à une très basse tension et la microsonde CAMECA (ancien modèle) n'est pas particulièrement adaptée à ce genre de travail. Un réglage à 7,5 KV par exemple demande plusieurs heures de manipulation. Aussi avons-nous choisi 12,5 KV qui est la plus basse tension à laquelle on puisse travailler sans de trop longs réglages.

* Société d'Applications Electrolytiques. Montrouge.

En ce qui concerne la raie d'analyse, il suffit de comparer les coefficients d'absorption de la raie K de chacun des deux métaux dans l'autre pour voir que le dosage direct de l'aluminium est à rejeter. La discontinuité d'absorption de la raie $K\alpha$ de Al se situe entre l'aluminium et le magnésium.

Les valeurs données sont les suivantes :

μ	Mg $K\alpha$ dans Al	500 (ALLEN)	μ	Al $K\alpha$ dans Al	330 (ALLEN)
ρ	Mg $K\alpha$ dans Mg	438 (HENKE)	ρ	Al $K\alpha$ dans Mg	4000 (courbe auteur)

2.2 - Principe des corrections.

Des formules semi-empiriques (PHILIBERT [2]) permettent de passer des concentrations mesurées à la sonde (C_g) à la valeur réelle (C_o). Le rayonnement X analysé n'est pas absorbé de la même façon dans l'échantillon et dans le témoin. C'est la correction d'absorption. Le nombre d'atomes intéressés par le parcours des électrons n'est pas le même dans l'échantillon et le témoin (correction de ralentissement). Enfin, le nombre des électrons rétrodiffusés par l'anticathode est fonction du numéro atomique de cette dernière. La proportion de ces électrons possédant une énergie supérieure au potentiel excité dépend de la valeur de la tension accélératrice.

a) Correction de ralentissement et de rétrodiffusion.

La formule globale (3) est :

$$C_g' Mg = \frac{\alpha(Mg) C_o Mg}{\alpha(Mg) C_o Mg + \alpha(Al) C_o Al}$$

avec :

$$\alpha = \frac{S}{1 - R\zeta}$$

S : ralentissement

R : coefficient de rétrodiffusion

ζ : proportion des électrons rétrodiffusés perdus pour l'ionisation du niveau émettant la raie considérée

S est déduit de la loi de BETHE [4] . Il varie avec le Z de l'anticathode et la tension accélératrice.

R est seulement une fonction de Z. Il a été tabulé par ARCHARD [5] .

ζ est la fraction des électrons rétrodiffusés qui ressortent de l'anticathode avec une énergie supérieure au potentiel à exciter. C'est une fonction de la tension, du Z et de la raie d'émission considérée. Il peut être déterminé à partir des travaux de KULENKAMPF [6] .

Les valeurs sont les suivantes :

S (12,5 KV)	Al 14,3	Mg 15,1
R %	Al 17,6	Mg 16,7
α	Al 17,06	Mg 17,83

b) Corrections d'absorption.

Ce sont les fonctions F(X) et f(X) déterminées analytiquement par PHILIBERT [2] qui ont été utilisées.

Pour avoir une idée exacte de tous ces calculs, on pourra lire par exemple [7] .

Le tableau 1 donne les valeurs des corrections dans le système Al-Mg en prenant comme $\frac{\mu}{\rho}$ de Mg dans Mg et $\frac{\mu}{\rho}$ de Mg dans Al les valeurs de 438 et 680 cm².g⁻¹. L'écart entre les C_B et les C_O apparaît faible.

2.3 - Echec de la méthode et ses raisons probables.

Malheureusement, les valeurs obtenues par le calcul sont assez loin de celles trouvées à la sonde. Par exemple, d'après le diagramme de phases, la phase β a un C_O de 40 %. Son dosage dans un alliage biphasé (précipités de phase β dans une matrice saturée en Mg) laisserait prévoir un C_B d'environ 39 %. Mais d'un échantillon à l'autre, la préparation n'est pas la même et les C_B trouvés expérimentalement ont varié de 39 à 45 %.

Cela tient vraisemblablement aux raisons suivantes :

1° L'état de surface de l'échantillon. Il faut bien révéler les précipités et deux attaques ne sont jamais les mêmes.

2° En toute rigueur, la méthode de KULENKAMPF ne s'applique qu'entre 20 et 40 KV.

3° Nous avons négligé la correction de fluorescence qui doit être assez forte vu que l'absorption de la raie K α de l'aluminium dans le magnésium est importante.

Nous allons décrire la méthode utilisée ici.

2.4 - Corrections utilisées dans ce travail.

Nous distinguerons la partie gauche du diagramme d'équilibre (pauvre en Mg) et la partie droite (riche en Mg).

Partie gauche du diagramme : La phase β (composé défini de teneur 40,33 % pds) sert à étalonner. Elle est dosée par rapport à Mg pur ; puis la mesure inconnue lui est comparée.

Partie droite du diagramme : On ne peut ici utiliser la phase γ qui a un large domaine d'existence. L'étalonnage se fait par un dosage global. A partir d'un barreau de Al-Mg, nous découpons des pastilles et en envoyons une sur deux ou trois à l'analyse chimique. La teneur d'une pastille utilisée pour un couple peut donc être facilement déduite. Ce dosage global se fait par des balayages successifs de l'échantillon sous la sonde (en général 16 de 2 minutes).

Ainsi, dans le premier cas, l'étalonnage se fait à partir d'une phase et dans le second à partir de la teneur globale. Il n'est d'ailleurs pas mauvais de vérifier la valeur du premier étalonnage par le second, et on s'aperçoit que l'erreur commise ne dépasse pas 1 %.

Nous commettons évidemment une certaine erreur sur les valeurs absolues "à gauche" puisque la phase β a un domaine d'existence (de 38 à 40 % en poids). Mais cela n'a pas une grande importance car nous ne nous attachons pas à mesurer la valeur exacte de la solubilité mais à comparer celle-ci sous traitement thermique et sous traitement thermique avec irradiation.

3 - Rayons X.

Le montage utilisé est celui de SEEMANN-BOHLIN, avantageux pour la mesure des grands angles (chambre de 114,6 mm). Notre choix s'est porté sur la raie $K\alpha_1$ du chrome ($\lambda = 2,28962 \text{ \AA}$) afin d'obtenir un meilleur espacement des raies. L'ensemble fonctionne sous vide "primaire". Les poses sont de vingt-quatre heures.

Ces alliages, dont la composition se situe autour de 50 %, se broient aisément. La poudre est collée sur une lamelle de verre au moyen d'une solution à base d'éther et de collodion.

4 - Résistivité.

Nous avons utilisé une méthode potentiométrique.

L'échantillon, un barreau d'environ 7 mm de diamètre et 15 mm de long est alimenté par un courant réglable de 1 A. La mesure de la tension se fait au moyen d'une contre-tension qui ramène un galvanomètre au zéro. Les deux prises de potentiel sont soit des couteaux, soit des fils de platine ou de chromel-alumel soudés ou passés à force. On peut raffiner la méthode en soudant non pas deux fils mais deux thermocouples, ce qui permet d'apprécier un gradient éventuel (non observé dans notre cas).

- Dispositif pour les recuits sous irradiation.

5.1 - Généralités.

Toutes nos irradiations ont été effectuées dans le réacteur TRITON, à FONTENAY-AUX-ROSES. C'est un réacteur piscine de recherche, fonctionnant normalement à 6 MW. Le combustible est un alliage U-Al à 26 % d'uranium enrichi à 93 %. Le poids du coeur en U_{235} est d'environ 5,8 Kg.

Les éléments combustibles sont disposés en quadrilatère. Autour et à l'intérieur de ce quadrilatère sont des emplacements pour les dispositifs expérimentaux (ou boucles) appelés créneaux. Chaque dispositif est guidé sur une hauteur de 850 mm environ par un parallélépipède rectangle appelé boîte à eau ; la température de l'eau y est d'une trentaine de degrés.

Dans le créneau que nous occupons, le flux en neutrons rapides (> 1 MeV) est d'environ $0,6 \cdot 10^{12}$ n/cm²/s/MeV et celui en thermiques de $6,5 \cdot 10^{12}$. (Voir 5.5).

Un phénomène dont il faut tenir compte pour les travaux en pile est le chauffage γ . On entend par ce terme l'apport de chaleur produit par l'absorption du rayonnement γ quelle qu'en soit l'origine (par exemple γ issus de la fission, γ issus du ralentissement des particules β^- , etc...). On verra en 5.3 l'importance de ce chauffage.

5.2 - Description de l'ensemble. (fig. 2 et 2 bis).

La boucle se compose essentiellement d'un tube-laboratoire fixé dans une boîte à eau. A une certaine hauteur, un

décrochement avec une boîte de raccordement permet la jonction des fils électriques. Ensuite, une canne remonte jusqu'à la passerelle : à son extrémité sont fixées les prises de courant, les robinets, etc... Les cotes sont variables selon l'implantation sur le coeur.

L'espace imparti est suffisamment grand (72 x 76 mm de cotes intérieures) pour construire deux ensembles dans la même boîte à eau. Nous pourrons ainsi travailler sous le même flux dans des conditions différentes (température, atmosphère). Le nombre d'échantillons traités est donc doublé.

L'ensemble est en acier inoxydable 18-8. Les tubes laboratoires ont un diamètre de 30-33 mm et une hauteur de 2,50 m. La remontée des fils se fait en tubes de 23-25 mm. La hauteur totale est de 8,9 m. Les soudures sont testées à l'hélium.

L'intérieur est construit sur le principe suivant : le four est retenu par un tube en aluminium de diamètre 16-18 mm au moyen d'une collerette et de trois vis de 2. Ce four repose sur un faux porte-échantillons dont nous verrons l'intérêt au paragraphe suivant. Le centrage du four est obtenu à la fois par le faux porte-échantillons et le tube de 16-18. Sur ce tube s'enroulent les deux fils électriques et les thermocouples qui viennent déboucher dans la boîte prévue à cet effet sous le décrochement. A l'intérieur du tube de 16-18 coulisse le porte-échantillons brasé (sans bore) à un tube de 4-6 mm. Ce porte-échantillons repose sur son symétrique dans le four. (voir paragraphe 5.4).

Le porte-échantillons doit être en aluminium afin de pouvoir être défourné commodément. Quant au four, il a été également usiné dans ce matériau plutôt que dans de l'inox, moins à cause de l'échauffement γ (on peut considérer en gros qu'il est le même pour un créneau) que pour la bonne conductivité de cet alliage (environ quatre fois celle de l'inox). C'est pourquoi nous "shoopons" à l'alumine. Les calculs du paragraphe suivant montrent en effet que nous avons tout intérêt à dégager le plus possible de calories γ .

5.3 - Calcul et réalisation du four. (8, 9, 10).

Il reste maintenant à calculer un four qui permette de travailler de 200 à 400° environ sans dissiper une énergie excessive (≤ 1 KW par exemple).

Comme ce four fonctionne en pile, il faut pour le calculer tenir compte d'une part des modes classiques de transmission de la chaleur et d'autre part du chauffage γ .

Les modes de transmission de la chaleur sont la conduction, la convection et le rayonnement. La convection sera négligée ici. Quant aux pertes par rayonnement, le calcul montre qu'elles ne sont appréciables qu'à partir de 600° environ.

Le chauffage γ , très faible, peut prendre des proportions gênantes si le montage présente trop de barrières thermiques. Dans notre cas, où seules les températures assez basses conviennent, nous avons tout intérêt à faire un ensemble le plus compact possible, afin de diminuer ces barrières (donc le chauffage γ).

a) La maquette.

Afin de mesurer exactement le chauffage pour une géométrie donnée, le plus simple était de construire une maquette. Ce montage consistait en un tube d'inox renfermant un four d'un modèle proche de celui montré figure 3 : cylindre d'aluminium de 200 mm de haut, 29 mm de diamètre, shoopé d'alumine, résistance 25 avec un porte-échantillons contenant trois thermocouples débouchant sur la paroi interne du four.

Comme il a été dit précédemment, il faut pouvoir travailler à 200°. L'espace entre le four et le tube laboratoire (la lame de gaz) ne doit donc pas être trop épais afin que la température ne monte pas à 400° par exemple, ni trop mince non plus afin de ne pas avoir à dégager une puissance excessive pour obtenir 400 ou 440°.

Nous sommes dans le cas de la conduction à travers un corps cylindrique de section circulaire. En régime permanent, la quantité totale de chaleur qui s'écoule est :

$$W = \frac{-T}{x_2 - x_1} \frac{S_2 - S_1}{\text{Log} \frac{S_2}{S_1}}$$

avec : conductivité thermique du gaz

x_2 : rayon extérieur de la lame de gaz

x_1 : rayon intérieur "

S_2 : surface extérieure "

S_1 : surface intérieure "

On a donc comme puissance linéaire :

$$W = \frac{-2}{\text{Log} \frac{x_2}{x_1}} T$$

Les coefficients donnés par MAC ADAMS [9] pour l'hélium et l'azote sont les suivants :

(He)	à 100°	=	17,05 10 ⁻⁴	W cm/cm ² /°C
N ₂	100°	=	3,13 10 ⁻⁴	
N ₂	200°	=	3,80 10 ⁻⁴	
N ₂	300°	=	4,41 10 ⁻⁴	

Nos valeurs sont :

$$\begin{aligned} x_2 &= 18 \text{ mm} \\ x_1 &= 17,5 \text{ mm} \\ T &= T_2 - T_1 \end{aligned}$$

T₂ Température contre le porte-échantillons

T₁ Température de l'eau : 30 ou 35°

Les températures furent mesurées sous lame d'azote et d'hélium (1 atmosphère), le réacteur fournissant 6 MW.

Sous azote, T est de l'ordre de 90° et sous hélium de 15° ; on en déduit, à partir de la formule précédente que le chauffage est respectivement d'environ 6,4 W/cm et 0,6 W/cm.

Le four fut ensuite porté à différentes températures et la puissance totale à chaque palier mesurée.

b) Calcul du four.

Il faut donc procéder par tâtonnements pour calculer une nouvelle lame de gaz qui autorise 400 ou 420° sous azote.

1° - Conduction seule.

En prenant une lame de 1,5 mm et en remplaçant W par sa valeur, on trouve comme températures γ :

lame hélium : 90°

lame azote : 270°

Si nous nous fixons alors une variation $\Delta T = 300^\circ$ sous hélium, le four devrait dissiper 37,3 W/cm. La contribution du chauffage γ étant de 6,4 W/cm, sa puissance réelle serait de 31 W/cm.

2° - Pertes par rayonnement.

La loi de STEFAN-BOLTZMANN donne la quantité totale d'énergie rayonnée par seconde et par centimètre carré d'une surface chaude vers une surface froide.

$$E = \sigma (T_1^4 - T_2^4)$$

avec $\sigma = 5,7 \cdot 10^{-12} \text{ J cm}^{-2} \text{ }^\circ\text{K}^{-4} \text{ sec}^{-1}$ (constante de STEFAN)

Les surfaces sont des surfaces grises et il faut faire intervenir le facteur total d'émission et d'absorption de chaque plan.

$$E = \epsilon (T_1^4 - T_2^4) \frac{1}{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2} - 1}$$

avec ϵ = coefficient d'émission d'une surface.

En prenant 0,3 pour l'inox et 0,4 pour l'alumine, on obtient comme énergie dissipée à 300° environ 0,1 W/cm² ou 1 W/cm, ce qui est négligeable.

3° - Choix du fil chauffant.

Le résultat de 31 W/cm semble satisfaisant. Il faut à présent trouver du fil chauffant qui permette d'obtenir cette puissance sous 127 V et qui ne soit ni trop court (bonne homogénéité des températures), ni trop long (impossibilité de le bobiner 4 mètres maximum).

En prenant 4 m de fil Sodern 1 Nc Ac 20 de 3 Ω /m, la résistance sera de 12 Ω . En comptant très largement une résistance de ligne de 3 Ω (moindre en fait) on peut faire passer 8,4 A sous 127 V. La puissance linéique du four sera de 43 W/cm, ce qui est largement suffisant.

Le four est acceptable et le calcul n'a évidemment pas à être refait pour l'azote, moins bon conducteur. Il y aura tout intérêt, selon la température désirée, à travailler soit en azote, soit en hélium afin de dépenser une puissance minimum.

Il est finalement plus difficile de construire un four pour de basses températures puisque seul l'hélium a une grande conductivité tandis que pour de hautes températures on peut tirer profit de l'apport γ en modifiant l'épaisseur de la lame de gaz et surtout sa nature (azote, gaz carbonique, néon).

c) Construction du four.

Le four a 270 mm de long. Les diamètres intérieur et extérieur sont 15,8-20. Les 4 mètres de fil chauffant sont bobinés en 18 épingles de 230 mm de long. Il faut en effet laisser une certaine longueur de part et d'autre des boucles pour terminer le shoopage. L'adhérence des fils sur le four, très importante, est facilitée en traçant des gorges de 0,8 mm de profondeur et de 2 mm de base. L'élément chauffant et les cinq thermocouples sont plaqués avec des petits fils de fer et l'ensemble est "shoopé"*. Un premier shoopage nickel-chrome de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur fait joint de dilatation entre l'AG et l'alumine. On peut projeter les épaisseurs que l'on veut à condition de bien refroidir la pièce.

Le fil décrit avait des jonctions type ZEZ et une gaine en inox qui se comporte bien aux faibles rayons de courbure imposés par les épingles. Après 10.000 heures de fonctionnement sous flux, le fil et les thermocouples (de la même marque) ne présentent aucune altération.

5.4 - Mesure et régulation des températures. Résultats obtenus. Etalonnages.

Il est tentant, pour connaître la température exacte des échantillons, de placer des thermocouples dans ces derniers. Les difficultés engendrées sont évidentes : obligation de défourner sous château de plomb, risque de casser un thermocouple, etc... Aussi avons-nous procédé de la manière suivante :

* Pour les renseignements relatifs au shoopage, et au choix des couches, voir "La métallisation en mécanique", édité par la Société Nouvelle de Métallisation.

Deux porte-échantillons sont placés symétriquement dans le four, l'un fictif et solidaire du tube d'inox, l'autre mobile avec les vrais couples de diffusion. L'ensemble fictif comporte deux thermocouples. Deux autres sont en regard dans la paroi du four ; on peut ainsi apprécier le gradient radial. On évalue par comparaison la température des vrais échantillons en plaçant deux thermocouples dans le four en regard de ceux-ci. Il suffit que les deux empilements soient identiques pour que le chauffage γ des échantillons vrais et simulés soit le même, donc leurs températures au cours du recuit semblables.

La régulation des fours se fait par un régulateur électronique type CAT (LEEDS and NORTHRUP).

Le premier travail avec le dispositif construit à partir de la maquette fut de vérifier les calculs sur les températures γ . Les valeurs obtenues étaient en accord avec les prévisions (130° sous He et 260° sous N₂).

Il fallait d'autre part apprécier les gradients radial et longitudinal, ce qui n'avait pas été fait avec la maquette. Dans ce but, nous avons monté des échantillons avec des thermocouples à l'intérieur et le fond du porte-échantillons était exactement usiné à la taille des pastilles.

Deux étalonnages ont été faits à quelques mois d'intervalle. Nous avons constaté que, de 200 à 400°, le gradient longitudinal était inférieur à 4° sous hélium et sous azote.

De 200 à 350° sous He, le gradient radial est de 5° environ. De 300 à 400° sous N₂, il est de 5 à 10° selon les températures. (fig. 3 bis).

5.5. Mesure des flux*

La méthode la plus généralement employée pour la dosimétrie des neutrons rapides est celle des détecteurs à seuil. Elle est fondée sur des réactions de type n, α - n, p - $n, 2n$ à partir d'une certaine énergie. Les plus couramment utilisées sont :

^{58}Ni n, p	^{58}Co (71 jours)
^{54}Fe n, p	^{54}Mn (300 jours)
^{63}Cu n, α	^{60}Co (5,3 ans)

Le premier fait à prendre en considération pour un détecteur est la période du nucléide produit. Il convient que celle-ci soit au moins le double du temps d'irradiation. Les autres relèvent de son état physique (cas par exemple de ^{32}S), de la facilité pour l'obtenir à l'état pur (activité des impuretés, cas de ^{46}Ti) ou plus simplement de sa section efficace exacte. (cas de ^{63}Cu).

Les détecteurs utilisés furent ^{58}Ni et ^{63}Cu .

^{58}Ni a une section efficace connue de 0,09 barn et sa gamme d'utilisation va de 2,2 à 3,6 MeV. Il sert pour les irradiations courtes ($\leq$ un mois). Pour les irradiations de plus longue durée, ce fut ^{63}Cu , étalonné à partir de ^{58}Ni . Différents auteurs [11, 12] proposent une section moyenne de 0,3-0,4 barn à partir de 2 MeV. Ces dosimétries servent ainsi à la fois à connaître le flux et à mesurer la section efficace du cuivre.

* Effectué par le DPE, à Saclay.

Dans la pratique, ces détecteurs se présentent sous la forme de petites pastilles de quelques millimètres de diamètre sur deux dixièmes environ de millimètre d'épaisseur. Elles sont contenues dans des boîtiers en carbure de bore qui absorbent les neutrons thermiques. L'ensemble est empilé avec les échantillons (au-dessus du troisième).

6 - Activité des différents matériaux après irradiation.

6.1 - Généralités.

Nous donnons en Annexe I le schéma des différentes réactions que vont subir les atomes d'aluminium, de magnésium et de tungstène en pile. Par souci de brièveté, nous n'avons développé que le calcul de radioprotection [13, 14] pour l'aluminium qui est le principal constituant de l'ensemble.

On voit que l'activité des trois matériaux est négligeable et qu'ainsi l'irradiation ne devrait pas poser de problème particulier quant à la manipulation.

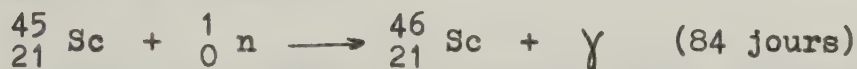
6.2 - Activité dans la pratique et tentative d'interprétation.

Les lots des divers alliages devant être utilisés furent irradiés pendant un mois dans un panier REA*. Après trois jours de désactivation, ils ne présentaient aucune activité décelable par sonde portative.

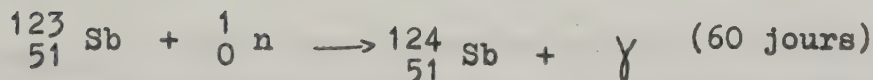
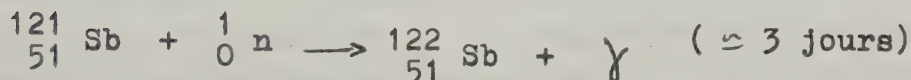
* c'est-à-dire directement dans l'eau de la piscine.

Malheureusement il n'en alla pas de même pour les échantillons irradiés dans le dispositif. Tout comme pour les corrections à la sonde, il y avait un fossé entre les prévisions et la pratique. Après quelques jours de "refroidissement", ces échantillons présentaient une activité comprise entre 100 mroentgen/h et 1 roentgen/h au contact. Il est bien évident que ces couples de diffusion avaient été pollués soit à l'intérieur du four, soit au cours des manipulations successives. Une spectrographie γ^* a mis en évidence $^{124}_{51}\text{Sb}$ et $^{46}_{21}\text{Sc}$.

Le schéma serait vraisemblablement le suivant :



et



Tous sont émetteurs β^- .

Nous avons donc systématiquement recherché ce qui, à un stade ou à un autre, pouvait contaminer nos échantillons. Toutes les analyses sont restées vaines.

Comme une analyse pondérale n'a pu être faite lors de la spectrographie γ , nous avons été amené à faire une approximation sur la teneur en antimoine des échantillons. Cette tentative

* Due à l'obligeance de M. DARGIER de SAINT VAULRY, que nous remercions.

a montré que nous nous trouvions précisément dans un cas de détection de traces par activation et que de telles teneurs d'impuretés (entre 4 et 10 millièmes) n'auront aucun effet sur l'étude de la diffusion mais nous obligent à attendre une quinzaine de jours après chaque irradiation pour pouvoir manipuler commodément.

Chapitre 2

DIFFUSION CHIMIQUE ET DIAGRAMME DE PHASES DANS LE SYSTEME Al-Mg

1 - Croissance des zones de diffusion.

1.1 - Rappel du diagramme.

Comme il avait été rappelé brièvement dans l'introduction, le diagramme Al-Mg est intéressant par ses deux solutions solides étendues α et δ , ses deux phases à petit domaine d'existence (β , ξ) et la phase γ à large domaine d'existence qui présenterait peut-être une transformation ordre-désordre.

La phase β : Elle a une structure cubique à faces centrées à motif complexe. Selon les auteurs [15, 16] ce composé défini correspondrait à la formule $\text{Al}_3 \text{Mg}_2$ (37,53 % en poids) ou $\text{Al}_4 \text{Mg}_3$ (40,33 %).

La phase ξ : Sa structure n'a jamais été déterminée. Elle ressemble probablement à celle de la phase β [15, 17].

La phase γ : Sa structure est un peu mieux connue que les précédentes. Elle est cubique centrée du type Mn α [18, 19]. Son domaine est étendu, d'environ 50 % à 60 % en poids de magnésium [20]. Sa formule globale serait $\text{Al}_{12} \text{Mg}_{17}$ (56,08 %

pds Mg). On suggère qu'il existe une transformation ordre-désordre pour la composition équiatomique mais personne n'en a apporté la preuve. [21]

1.2 - Examen micrographique des couples Al pur - Mg pur.

A l'examen micrographique, les couples présentent l'aspect des figures 4, 5, 6, 7, selon la température de recuit : de 200° à 350° : cinq zones : β , ξ , γ et les deux solutions solides, α , δ .

au-delà de 350° et en deça de 200° : quatre zones : β , γ et les deux solutions solides.

Les trois composés définis ont l'aspect suivant sur les monographies :

la phase β : La croissance de cette zone (la plus rapide dans les couples Al-Mg) se fait de part et d'autre de l'interface initial (parfaitement visible dans tous les cas, qu'il y ait ou non une grille de tungstène).

la phase ξ : Elle se présente sous l'aspect d'une zone en dents de scie. Sa largeur est malaisée à apprécier. D'après nos travaux, elle se forme de 215 à 385° environ.

la phase γ : Le gradient dans cette zone est très important. Pour mesurer sa largeur avec précision, il ne faut pas trop attaquer le couple de polissage car ainsi que nous l'avons dit plus haut, l'électrolyte détruit la bordure γ - Mg.

La composition moyenne C_0 de β déterminée expérimentalement par pointés est de part et d'autre de l'interface de collage : côté Al : 42,6 % ; côté Mg : 43 % ; en son milieu : 43,2 % ; et à côté de l'interface $\beta\epsilon$: 43,75 %. En choisissant pour concentration vraie celle correspondant à la formule $Al_4 Mg_3$ (40,33), on peut évaluer les teneurs réelles des deux autres phases à partir des mesures expérimentales :

ϵ	:	45 %
γ côté ϵ	:	52,3 %
γ milieu	:	57 %
γ côté Mg	:	62 %

ce qui est en assez bon accord avec le diagramme proposé.

1.3 - La croissance des zones.

1 - Rappel théorique [22]

KIDSON a proposé une méthode simple pour rendre compte de la croissance des zones dans un couple de diffusion.

Soit un couple de diffusion constitué de deux métaux purs et donnant deux solutions solides α et β (fig. 8). On pose que les concentrations $C_{\alpha\beta}$ et $C_{\beta\alpha}$ à l'interface sont constantes. Alors la vitesse de progression de l'interface $\xi_{\alpha\beta}$ est :

$$(C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}) \frac{d\xi_{\alpha\beta}}{dt} = J_{\alpha\beta} - J_{\beta\alpha}$$

avec $J_{\alpha\beta}$ flux d'atomes sortant de la phase α et $J_{\beta\alpha}$ flux d'atomes y entrant, soit :

$$\frac{d \varepsilon_{\alpha\beta}}{dt} = \frac{1}{c_{\alpha\beta} - c_{\beta\alpha}} \left[(-\tilde{D} \frac{\partial c}{\partial x})_{\alpha\beta} - (\tilde{D} \frac{\partial c}{\partial x})_{\beta\alpha} \right]$$

ou, en utilisant la transformation de BOLTZMANN-MATANO :

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{dc}{d\lambda} \quad \left(\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}} \right)$$

$$\frac{d \varepsilon_{\alpha\beta}}{dt} = \frac{\left[-\tilde{D}_{\alpha\beta} \frac{dc_{\alpha\beta}}{d\lambda} + \tilde{D}_{\beta\alpha} \frac{dc_{\beta\alpha}}{d\lambda} \right]}{c_{\alpha\beta} - c_{\beta\alpha}} \frac{1}{\sqrt{t}}$$

Par intégration, il vient :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\alpha\beta} &= 2 \frac{\left[\tilde{D}_{\beta\alpha} \frac{dc_{\beta\alpha}}{d\lambda} - \tilde{D}_{\alpha\beta} \frac{dc_{\alpha\beta}}{d\lambda} \right]}{c_{\alpha\beta} - c_{\beta\alpha}} \sqrt{t} \\ &= A_{\alpha\beta} \sqrt{t} \end{aligned}$$

A est une constante qui peut être positive, négative ou nulle.

Si maintenant, on considère un système à trois phases (fig. 9):

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = 2 \frac{\left[\tilde{D}_{\beta\alpha} \frac{dc_{\beta\alpha}}{d\lambda} - \tilde{D}_{\alpha\beta} \frac{dc_{\alpha\beta}}{d\lambda} \right]}{c_{\alpha\beta} - c_{\beta\alpha}} \sqrt{t}$$

et

$$\varepsilon_{\beta\gamma} = 2 \frac{\left[\tilde{D}_{\gamma\beta} \frac{dc_{\gamma\beta}}{d\lambda} - \tilde{D}_{\beta\gamma} \frac{dc_{\beta\gamma}}{d\lambda} \right]}{c_{\beta\gamma} - c_{\gamma\beta}} \sqrt{t}$$

La largeur de la phase β , orientée dans le sens des x positifs est simplement :

$$\begin{aligned} W_{\beta\gamma} &= \varepsilon_{\beta\gamma} - \varepsilon_{\alpha\beta} \\ &= B_{\beta} \sqrt{t} \end{aligned}$$

Ce résultat peut être généralisé à un système à n phases.

La figure 10 représente les phases et les interfaces du couple Al Mg 350° 1248 h afin de mieux percevoir toutes ces différentes notations.

La signification physique de la constante A (ou B) est la suivante :

$A > 0$ - L'épaisseur de la phase croît en fonction de la durée du traitement. C'est le cas général.

$A = 0$ - La phase ne se forme pas au cours de la diffusion.

$A < 0$ - Au début du traitement, la phase régresserait avant d'avoir crû, ce qui n'a bien sûr pas de signification physique.

2 - Expérimentation.

Nous ne pouvons vérifier les expressions précédentes que sous leur forme globale, notamment la croissance en fonction de la racine carrée du temps. Il est en effet impossible d'accéder à tous les gradients de concentration.

Nous avons donc procédé à des recuits de durées différentes de 400° à 178° (tableau 3). Il était illusoire de mesurer des largeurs inférieures à 5 μ . Les résultats trouvés vérifient parfaitement la loi en racine carrée du temps pour les phases β et γ (fig. 11).

Quant à la phase ξ (fig. 12), les résultats sont sujets à caution comme il a été dit. La largeur intégrale est trop imprécise, sans doute à cause de la faible surface de ξ et nous avons préféré faire un grand nombre de mesures à la règle.

1.4 - Analyse des résultats.

Si l'on porte maintenant le logarithme du coefficient angulaire ($\frac{1}{\sqrt{t}}$) des droites (fig. 11 et 12) obtenues par la méthode des moindres carrés, en fonction de l'inverse de la température absolue de recuit, on voit que ces différents points sont alignés (fig. 13). La croissance des zones obéit à une loi d'ARRHENIUS de la forme : $A = A_0 \exp - \frac{Q}{RT}$. On pourra donc évaluer une énergie d'activation pour chaque phase. En s'exprimant en centimètres et en secondes, il vient :

$$\text{pour la phase } \beta : \frac{1}{\sqrt{t}} = 0,33 \exp \left(- \frac{11300}{RT} \text{ cal/mole} \right) \text{ cm.S}^{-\frac{1}{2}}$$

$$\text{pour la phase } \gamma : \frac{1}{\sqrt{t}} = 0,21 \exp \left(- \frac{13000}{RT} \text{ cal/mole} \right) \text{ cm.S}^{-\frac{1}{2}}$$

L'énergie d'activation est donc 11.300 cal/mole pour la phase β , et 13.000 cal/mole pour γ . Ces valeurs n'ont pas une signification simple, étant donnée la complexité des mécanismes intervenant dans la croissance d'une phase [22], mais il sera intéressant de les comparer à ceux obtenus avec les couples irradiés.

A titre indicatif, notons que dans le système U-Ni, la croissance des zones de diffusion est liée à basse température à une énergie d'activation de l'ordre de 18.000 calories [23] et

que dans le système Zr-Al où seul le composé intermétallique Zr-Al_3 apparaît, la croissance de la zone de diffusion n'obéit pas à une loi d'ARRHENIUS [247].

2 - Solubilité.

Le tableau 6 donne les valeurs trouvées par microanalyse X à partir de couples de diffusion à 5, 10 ou 20 % en élément d'addition. En phase α , l'étalon est la phase β (Al_4Mg_3) et en phase δ , la teneur globale en aluminium vérifiée par analyse chimique.

Nos valeurs sont en bon accord avec la bibliographie (voir par exemple 25). En fait, nous ne nous attachons pas à refaire le diagramme mais à comparer les mesures avec ou sans irradiation.

3 - Diffusion chimique.

Les couples composés d'alliage Al-Mg (Al saturé Mg + β) collés contre de l'aluminium pur ne présentent aucune difficulté de dosage. Il n'en va pas de même des couples constitués d'alliage Mg-Al (Mg saturé Al + γ) collés contre du magnésium pur puisque nous dosons avec la raie $K\alpha$ de Mg et qu'ainsi de faibles variations de teneur dans le magnésium seront mal traduites à la sonde et pourront passer pour des erreurs expérimentales. Dans ce dernier cas, nous nous contentons de la méthode de WAGNER [267]. Nous en discuterons plus loin..

Dans les deux cas, l'interface ayant été repéré par des fils de tungstène, on observe que la diffusion a provoqué une

dissolution des précipités sur une profondeur . croît avec la température et le temps de recuit. Une diffusion superficielle est visible de la même façon à haute température (440°).

3.1 - Coefficients de diffusion en phase . (fig. 14 à 24).

1 - Mode opératoire.

La diffusion s'effectue en système polyphasé. On doit s'assurer que la cinétique de dissolution des précipités n'affecte pas la forme des courbes concentration-pénétration. Pour cela, on vérifie que la concentration globale de l'alliage, mesurée en déplaçant l'échantillon sous le spot électronique parallèlement à l'interface de collage, est constante à partir de l'interface zone biphasée - zone monophasée. On observe alors à cet interface une discontinuité de concentration, la teneur en magnésium passant de C_0 à S_0 (solubilité à la température du recuit). Ceci a été bien observé au-dessus de 350°C. Au-dessous, la cinétique de dissolution des précipités est le phénomène le plus lent et retarde la diffusion.

Dans la région monophasée, la courbe concentration-pénétration est obtenue par analyses ponctuelles. Ces courbes sont normalisées sous la forme $\frac{C}{C_0} = f(x)$.

2 - Calcul de D. Méthode de MATANO [27].

L'allure des courbes montre clairement que D varie avec la concentration. La méthode de BOLTZMANN-MATANO est toute indiquée. C'est une méthode rigoureuse mathématiquement et qu'on

peut toujours employer. Il faut cependant remarquer que dans la pratique, le tracé des tangentes est une source d'erreurs appréciable.

On définit par plan ou interface de MATANO le plan tel qu'un même nombre d'atomes l'ait traversé dans les deux sens. Si x est la distance mesurée à partir de ce plan, et si les volumes atomiques des deux constituants sont identiques, on doit avoir :

$$\int_{C_1}^{C_2} x \, dC = 0$$

avec C_1 concentration pour $x = -\infty$
 C_2 " " " $x = +\infty$

En se rappelant que la deuxième équation de FICK est :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

et qu'en posant $\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$ il vient :

$$-\frac{1}{2}\lambda \frac{dc}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left(D \frac{dc}{d\lambda} \right)$$

on intègre entre C_1 et une concentration quelconque C :

$$D(c) = -\frac{1}{2t} \frac{\int_{C_1}^C x \, dC}{\left(\frac{dC}{dx} \right)_C}$$

Ainsi, la détermination du coefficient de diffusion se ramène, pour chaque concentration, à la mesure d'une aire et d'une pente.

3 - Méthode de HALL [28].

Au lieu de représenter la courbe précédente en coordonnées arithmétiques, on porte les $\frac{C}{C_0}$ en fonction de $\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$ sur du papier gaussio-arithmétique et on voit que la courbe se termine par un segment de droite lorsque C tend vers zéro. La partie de cette droite permet le calcul de D dans les domaines de faible concentration là où précisément la méthode de BOLTZMANN-MATANO est peu sûre.

$$\text{En partant de } \frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf}(u) \right]$$

$$\text{avec } u = f \left(\frac{x}{\sqrt{t}} \right)$$

on peut tracer la droite dont l'équation est : $u = h \lambda + k$. Sans entrer dans le détail des calculs, on accède au coefficient de diffusion :

$$\widetilde{D} = \frac{1}{4h^2} - \frac{k \sqrt{\pi}}{4h^2} e^{+u^2} \left[1 - \operatorname{erf}(u) \right]$$

L'origine est prise ici au plan de MATANO. L'imprécision sur la position du plan de MATANO induit une forte erreur sur k alors que celle sur h est faible. Il s'ensuit que l'emploi de la formule précédente sous sa forme générale provoque des variations anormales dans le calcul de D et que seule la valeur limite est à retenir. A dilution infinie, l'équation se réduit à :

$$\widetilde{D} = \frac{1}{4h^2}$$

Dans les régions de fortes concentrations, c'est-à-dire au voisinage de $\frac{C}{C_0} = 1$, nous pouvons également écrire (en prenant pour $\frac{C}{C_0}$ équation de la courbe concentration-pénétration une fonction de GALTON) :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} (hx + k) \right]$$

ou

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{hx}{2\sqrt{Dt}} + k \right) \right]$$

l'origine étant prise cette fois à l'interface zone monophasée - zone biphasée, on voit que :

$$h = \frac{1}{2\sqrt{D}} \quad \text{soit} \quad \widetilde{D} = \frac{1}{4h^2}$$

Ces différentes valeurs sont regroupées avec les résultats obtenus par MATANO (voir tableau 4).

4 - Résultats expérimentaux.

Nous disposons de six couples de diffusion :

		C_0 pds %	C_0 at %
441°	608 h.	19,10	20,65
400°	834 h.	22,90	24,81
375°	608 h.	21	22,80
352°	1341 h.	13,75	15,05
292°	1995 h.	9,90	10,88
250°	1500 h.	10,5	11,53

Nous reviendrons plus loin sur le cas des couples recuits à 292° et 250°. Ces couples, réalisés à partir d'alliages 10 %, présentent en effet des précipités contre l'interface de collage et nous n'avons utilisé pour nos calculs que la partie de la courbe dans l'aluminium pur.

Nos différentes valeurs sont données tableau 4 et figures 25 et 26. Si nous comparons maintenant avec la bibliographie (voir dans [29] une compilation des différents travaux parus) nous constatons que nos valeurs sont en accord avec elle, sans oublier toutefois que les études citées ont toutes été réalisées

à une époque où la micro-analyse n'existait pas (fig. 27).
On constate que l'on a :

$$\tilde{D} = \tilde{D}_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

avec pour les quatre premiers couples :

à dilution infinie : $\tilde{D} = 1,02 \exp\left(-\frac{31000 \pm 1200 \text{ cal/mole}}{RT}\right)$

pour C = 14 at % : $D = 3,40 \exp\left(-\frac{32000 \pm 1400 \text{ cal/mole}}{RT}\right)$

l'erreur sur les D_0 est à peu près la même que sur Q, environ 4 %.

5 - Méthode de WAGNER [26].

Cette méthode n'est à utiliser que lorsque $\tilde{D}$ est indépendant de la concentration. Nous avons cependant voulu l'essayer pour avoir un ordre de grandeur. Elle est très simple et ne nécessite la connaissance que de la teneur de l'alliage, de la solubilité dans l'alliage et de la distance sur laquelle les précipités ont disparu. Elle se ramène donc à une mesure de solubilité et une lecture au microscope et repose sur l'équation:

$$\tilde{D} = \frac{\xi^2}{4\gamma^2 t}$$

ξ : distance séparant les précipités de l'interface de collage (en cm)

t : temps de recuit (en secondes)

γ : paramètre sans dimension obtenu à partir de :

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{S_0}{C_0 - S_0} = (1 + \operatorname{erf} \gamma) \gamma \exp \gamma^2$$

avec :

S_0 : solubilité du magnésium dans l'aluminium (en at.)

C_0 : concentration en magnésium de l'alliage de départ (en at.)

La fonction γ a été tracée une fois pour toutes. Il vient alors pour $\widetilde{D}$ en phase α :

441°	$3,35 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$
400°	$6,50 \cdot 10^{-11}$
375°	$2,35 \cdot 10^{-11}$
352°	$1,25 \cdot 10^{-11}$

soit :

$$\widetilde{D} = 4,4 \exp \left(- \frac{33500 \pm 2600}{RT} \right) \text{ cal/mole}$$

Cette valeur est purement indicative. A titre d'illustration, nous avons tracé pour le couple 441° la courbe de WAGNER* à côté de la courbe expérimentale. L'écart est flagrant. Il faut cependant remarquer que cette méthode, très rapide, conduit à des valeurs de D assez proches de celles obtenues par la méthode de MATANO. Elle peut donc être utilisée pour avoir une idée à 50 % près du coefficient de diffusion.

6 - Cas des couples 292° et 250° (fig. 19 et 20).

Ainsi que nous l'avons signalé plus haut, il y a bien eu diffusion mais non pas appauvrissement visible en précipités. Ces derniers sont contre l'interface et ne semblent pas avoir changés de volume. S'il y a eu changement, il est infime et la micro-analyse n'est pas assez précise pour le mettre en évidence. La contribution est due à la matrice ainsi que le montrent les courbes. Il n'est donc pas plus question d'utiliser les méthodes de WAGNER ou de MATANO puisqu'on ne sait pas tracer la courbe exacte du côté de l'alliage. C'est pourquoi nous n'avons employé

* d'équation $\frac{C}{C_0} = \frac{S_0}{C_0 (1 + \operatorname{erf} \gamma)} \left(1 + \operatorname{erf} \frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right)$

que les valeurs sûres, c'est-à-dire celles obtenues dans la zone monophasée, en supposant que l'interface de MATANO et les fils sont confondus.

Quant au couple 352° (fig. 18), la courbe concentration-pénétration est continue de $C = C_0$ à $C = 0$. A plus haute température, il n'en est pas de même. Au passage des zones biphasée-monophasée, on observe une brusque variation de la concentration qui passe de C_0 à S_0 , limite de solubilité.

Donc, à 350°, la dissolution des précipités ne suit pas la diffusion et la deuxième loi de FICK n'est pas applicable directement [30].

3.2 - Coefficients de diffusion en phase β : (fig. 28 à 31).

Nous devons ici nous accommoder de la méthode de WAGNER. Comme il avait été mentionné au § 2.1 du chapitre 1, nous devons doser en magnésium et la méthode est impuissante à distinguer du magnésium pur d'un alliage à 99,5 % par exemple. Ces courbes enregistrées auraient une allure très "plate", avec d'énormes erreurs sur les pentes des tangentes. Nos résultats sont les suivants :

Température	Temps	D cm ² /s	C ₀ pds %	C ₀ at. %
420°	507 h.	2,2 10 ⁻¹⁰	77	78,81
400°	834 h.	1,1 10 ⁻¹⁰	80,5	82,14
376°	482 h.	4,1 10 ⁻¹¹	82,66	84,43
353°	1341 h.	1,6 10 ⁻¹¹	89,28	90,30

soit, après traitement :

$$\widetilde{D} = 12 \exp \left(- \frac{34300 \pm 2600}{RT} \right) \text{ cal/mole}$$

Comme la précédente, cette valeur est purement indicative. Il semble cependant bien que la diffusion en phase δ soit plus rapide qu'en phase α .

3.3 - Effet KIRKENDALL [31].

Le déplacement, au cours de la diffusion, de l'interface initial de collage (matérialisé par des fils) est dû à l'effet KIRKENDALL.

L'existence de cet effet est la preuve que les atomes d'aluminium et de magnésium ne diffusent pas à la même vitesse et son analyse [32] permet d'établir une relation entre la vitesse de déplacement des fils et les coefficients de diffusion intrinsèque pour chaque sorte d'atomes.

Dans la pratique, on calcule ces coefficients soit à partir des relations de DARKEN [33], soit par la méthode de HEUMANN [34].

Equations de DARKEN :

$$\begin{aligned}\widetilde{D} &= D_{Mg} C_{Al} + D_{Al} C_{Mg} \\ v &= (D_{Al} - D_{Mg}) \frac{\partial C_{Mg}}{\partial x}\end{aligned}$$

avec $\widetilde{D}$: coefficient d'interdiffusion pour la concentration correspondant à celle du plan repéré par les marqueurs.

$D_{Al}-D_{Mg}$: coefficients intrinsèques

$C_{Al}-C_{Mg}$: concentration en atomes d'Al et de Mg aux marqueurs

v : vitesse des marqueurs.

Méthode de HEUMANN.

On part toujours de l'équation

$$\tilde{D} = D_{Mg} C_{Al} + D_{Al} C_{Mg}$$

mais on fait le rapport des aires A et B séparées par les fils (fig. 32). L'aire A mesure la quantité d'atomes qui ont traversé de gauche à droite l'interface. Dans notre cas :

$$\frac{D_{Mg}}{D_{Al}} = \frac{A}{B}$$

Nous obtenons les valeurs suivantes :

			C at %	Déplacement (μ)
441°	$D_{Mg} = 7,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$	{	13,70	183
	$D_{Al} = 2,9 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$			
400°	$D_{Mg} = 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$	{	13,66	48
	$D_{Al} = 4,9 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$			
375°	$D_{Mg} = 5,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$	{	12,50	43
	$D_{Al} = 2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$			
352°	$D_{Mg} = 2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$	{	7,05	6
	$D_{Al} = 0,92 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$			

Seule la méthode de HEUMANN a été utilisée. Comme il a été dit plus haut, la détermination de l'interface de MATANO, donc celle de la vitesse des marqueurs est entachée d'erreurs. L'équation de DARKEN ne donne des valeurs correctes que si le déplacement des fils est important. Dans notre cas, les déplacements sont assez faibles, ce qui conduit, pour le plus petit des coefficients de diffusion, à une valeur négative.

Nous comparons, tableau 5, les points de fusion et les rayons atomiques de l'aluminium et du magnésium, ainsi que les différentes valeurs citées pour l'autodiffusion de ces métaux. Quant

au coefficient de diffusion intrinsèque, on ne peut le comparer à ceux de ce texte car il est en phase δ .

4 - La phase γ

Le but de notre étude était d'explorer le domaine $\xi - \gamma$ et de mettre en évidence une éventuelle transformation ordre-désordre signalée par la bibliographie [21].

Rayons X : nous avons d'abord vérifié la paramètre de la phase en fonction de sa teneur en magnésium (de 49,9 % à 53,3 %).

Sur les échantillons trempés à l'eau depuis 400°, le paramètre varie de 10,47 Å (49,9 %) à 10,53 Å (53,3 %), en accord avec MAKAROV [20]. Sur ceux refroidis lentement dans le four depuis la même température, le paramètre varie dans le même sens, et une seconde phase qui se manifeste par de nouvelles raies sur les spectres, apparaît. Ceci implique que la phase γ reste sursaturée ; cette sursaturation étant fonction de la composition globale.

Cette deuxième phase, nettement visible sur le lot à 50 %, est beaucoup plus discrète sur celui de 53 %. Son indexation conduit à l'identifier à β (structure cfc avec une maille énorme de 28,13 Å, la plus grande connue [16]).

Afin de simplifier le travail, nous avons donc systématiquement enregistré les spectres des échantillons suivants : 20 % (c'est-à-dire solution solide α + phase β), 42 % trempé et refroidi depuis 330° (correspondant à peu près à la composition de ξ) et 80 % (c'est-à-dire solution solide δ + phase γ).

On s'aperçoit alors que toutes les raies de l'échantillon à 42 % sont celles de la phase β seule, ajoutées à celles de la phase γ trempée. Il y a le même nombre de raies et les intensités relatives sont respectées. C'est-à-dire qu'à 42 %, on a le mélange

$\beta + \gamma$. On vérifie bien également que les raies de la seconde phase du lot 50 % refroidi lentement sont celles de β . On en déduit donc que la phase ϵ ne peut pas être retenue à basse température, comme l'indique le diagramme de phases (fig. 1).

Enfin, nous avons voulu préciser à partir de quelle température apparaissait le domaine $\beta + \gamma$ quand on refroidit des échantillons à 50 %. Pour ce faire, nous avons trempé depuis 350, 300, 250, 200, 180° différents échantillons à 50 %. La phase β apparaît en dessous de 300°. Le fait que l'échantillon trempé depuis 350° soit monophasé signifierait que, sur le diagramme, la limite séparant le domaine $\epsilon + \gamma$ du domaine γ est plus inclinée.

Ainsi, nous sommes en accord avec MAKAROV [20] pour les paramètres mais, tandis que pour lui la phase γ est monophasée à l'ambiante à partir de 52,5 %, pour nous elle ne le serait qu'à partir de 54 % environ.

Comme il n'est pas possible de mettre en évidence des raies de surstructure dans un alliage composé d'atomes de masse voisine, nous allons tenter par résistivité de voir s'il y a ou non une transformation ordre-désordre.

Résistivité : les mesures ont été faites à partir des alliages décrits ci-dessus.

Les courbes $\rho = f(T)$ présentaient une allure banale qui n'autorise pas à penser à une transformation.

Nos valeurs sont les suivantes (en Ω cm)*.

	25°	400°
50 % trempé	3,7 10^{-5}	) (4,4 10^{-5}
50 % refroidi	3,75 "	) (4 10^{-5}
53 % trempé	2,5 "	) (4 10^{-5}
53 % refroidi	2 "	) (4 10^{-5}

Il convient de noter que nos valeurs pour 50 % sont en parfait accord avec celles de KURNAKOV [17], les seules que nous ayons trouvées dans la bibliographie.

température	Kurnakov	ce travail
10°	3,75 10^{-5}	3,70 10^{-5}
100°	3,86 "	3,90 "
200°	4,03 "	4,10 "
300°	4,21 "	4,20 "
400°	4,32 "	4,40 "

En conclusion, les alliages à 50 et 53 % ne présentent aucune transformation ordre-désordre. KURNAKOV ne l'a pas observée non plus. On ne peut donc que s'étonner que la bibliographie [21] fasse avancer à cet auteur une telle proposition.

* A titre indicatif : $\rho_{Al\ 400^\circ} : 8 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm.}$ $\rho_{Mg\ 400^\circ} : 12 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm.}$

Chapitre 3

RESULTATS EXPERIMENTAUX SOUS IRRADIATION

Pour des raisons de simplicité, nous garderons tout au long des chapitres relatifs à l'irradiation les vocables du langage courant : actif et inactif. Inactif désigne tout ce qui a été traité hors flux et actif tout ce qui est passé en pile.

1 - Solubilités

1) Observations micrographiques.

Chronologiquement, l'augmentation de la solubilité du magnésium dans l'aluminium sous irradiation fut le premier fait observé. L'examen micrographique des premiers échantillons irradiés mit en évidence une décroissance du nombre des précipités et de leur taille en comparaison avec les échantillons inactifs de même teneur recuits dans des conditions de température identiques.

La figure 33 montre un alliage Al-Mg 10 % recuit hors pile à 353° pendant 17 heures. La figure 34 montre un alliage de teneur identique recuit 1161 h. à 350° sous un flux intégré de $1,3 \cdot 10^{19}$ neutrons rapides/cm². Des précipités se sont dissous et ceux qui restent ont une taille moindre. On notera également la présence de nombreux pores. Quant à l'alliage Mg-Al 10 % (même traitement - figure 35), les précipités ont tous disparu. La structure cristalline apparaît très bien en lumière polarisée.

L'erreur de température étant éliminée (il faudrait une augmentation d'une trentaine de degrés pour rendre compte de ce phénomène), il convenait de faire l'expérience cruciale suivante. Est-ce qu'un échantillon dont la solubilité a augmenté sous irradiation retrouvera sa solubilité normale après un recuit en inactif ?

On homogénéise à 353° pendant 17 heures (fig. 33) une pastille de Al (Mg 10 %) et une pastille de Mg (Al 10 %), puis on les irradie à 350° pendant 729 h ($\phi = 10^{19}$ n/cm²). Leur solubilité est alors mesurée à la micro sonde puis les deux échantillons sont recuits en inactif à 352 ° pendant 94 heures et trempés. On constate alors que les précipités réapparaissent. Les figures 36 et 37 montrent ces deux stades pour l'alliage AlMg 10 %.

2) Résultats par microanalyse.

Tout comme en inactif, nous avons systématiquement mesuré les solubilités à différentes températures par microanalyse. Le tableau 6 et la figure 38 résument ce travail.

Deux remarques s'imposent : la première est que l'effet de l'irradiation se manifeste à toute température et la deuxième est que les erreurs à la sonde apparaissent assez importantes (les barres d'erreur se chevauchent). Le phénomène d'augmentation apparente de la solubilité est nettement mieux mis en évidence par micrographie que par analyse ponctuelle.

2 - Croissance des zones de diffusion

1) Résultats expérimentaux.

Sous irradiation, les couples Al-Mg présentent les mêmes zones

dans les mêmes gammes de température qu'en inactif (cf ch.2 § 1). Cependant, il convient de noter que la croissance n'est pas aussi régulière et qu'à haute température la présence de nombreux pores gêne la mesure. Enfin, la phase ξ n'a pas une croissance continue, les largeurs sont difficiles à apprécier et on donne leurs valeurs sous toute réserve (tableau 7).

Les figures 39 à 42 montrent quelques couples de diffusion.

Couples 350° et 300° (425 heures, flux : $9 \cdot 10^{17}$ n/cm²). A part quelques étranglements, les couples apparaissent assez réguliers. (fig. 39 et 40).

Couple 250° (1532 heures, flux : $2 \cdot 10^{19}$ n/cm²). La phase ξ n'apparaît pas. (fig. 41).

Couple 200° (741 heures, flux : 10^{19} n/cm²). (fig. 42).

2) Comparaison avec les traitements inactifs et énergie d'activation.

En inactif, la croissance des zones de diffusion obéissait à une loi d'Arrhénius de la forme $\text{Log } \frac{1}{\sqrt{t}} = f \left(\frac{1}{T} \right)$ et une énergie d'activation du phénomène pouvait être calculée. Il en va de même sous irradiation. Examinons séparément chaque phase.

Phase γ : (fig. 44). Les différents rapports $\frac{1}{\sqrt{t}}$ s'ordonnent selon des droites en fonction de $\frac{1}{T}$. Cependant, les erreurs sont telles qu'on ne peut parler d'une accélération de la croissance de cette zone.

Phase β : (fig. 45). On constate que la croissance de cette phase est plus rapide sous irradiation qu'en inactif en dessous de 300°.

On obtient comme nouvelle expression de la croissance de la phase β :

$$\frac{1}{\sqrt{t}} \text{ (en cm/s)} = 0,09 \exp \left(- \frac{9500 \pm 800}{RT} \right) \text{ cal/mole}$$

L'énergie d'activation est plus faible qu'en inactif (11300 cal/mole).

La figure 43 montre deux couples de diffusion traités à peu près à la même température (250 et 258°), l'un en pile, l'autre hors flux. La phase β est beaucoup plus large. Les zones γ ont la même largeur aux erreurs d'expérience près.

3 - Diffusion chimique

Les temps de recuit donnés pour les différents couples correspondent aux temps de traitement thermique définis comme suit : le four est mis en température lorsque la pile a atteint son régime normal (6 MW), le traitement est arrêté lorsque la pile est à la puissance nulle. Cette dernière met environ une demi-heure pour passer de 6 à 0 MW. Il y a donc en fin de recuit un temps relativement court pendant lequel les échantillons sont recuits sous faible flux. Il y a également d'autres perturbations ; dans le cas d'arrêt subit de la pile (chutes de barres) le four est maintenu en température. Il y a ainsi des périodes où l'échantillon est recuit hors flux (20 à 30 minutes). On pourrait donc craindre en cours d'expérience un recuit des défauts créés par irradiation, mais cela, eu égard au temps d'établissement du régime permanent*, est négligeable (voir annexe 2).

* Dans nos expériences le régime permanent est atteint au temps T au bout duquel la teneur en lacunes devient fixe.

3.1. Coefficients de diffusion en phase α (solution solide Al-Mg) (fig. 46 à 52).

Nous disposons de sept couples

Température	Temps heures	Co pds %	Co at %	ϕ total neutrons rapides
440°	758	22,8	24,7	10^{18}
400°	747	18,9	20,6	10^{19}
350°	425	11,7	12,9	$9 \cdot 10^{17}$
300°	748	10,3	11,3	10^{19}
300°	425	5,2	5,7	$9 \cdot 10^{17}$
250°	1256	5,06	5,6	$1,6 \cdot 10^{19}$
180°	741	5,1	5,6	10^{19}

Les couples 440°, 400°, 350°, 250°, présentent l'aspect ordinaire avec dissolution des précipités à l'interface et parfois diffusion superficielle. Il faut signaler, pour les couples 440° et 400° (fig. 46, 47, 48), la présence de pores plus nombreux qu'en "inactif".

On note également que la teneur de l'alliage biphasé (Co) est constante jusqu'à l'interface zone biphasée - zone monophasée, donc que la diffusion en solution solide n'est pas perturbée par la dissolution des précipités qu'elle provoque (ce n'était

pas le cas pour le couple recuit à 350° en inactif). Il faut souligner que sous irradiation la quantité de précipités mise en jeu, à une température donnée n'est pas la même qu'en inactif puisque la solubilité augmente (voir chapitre 4). Cela n'importe pas dans la méthode de MATANO (si l'on admet que la solubilité sous irradiation n'est pas fonction du temps) qui ne tient compte que des quantités de matière échangée, de même pour la méthode de WAGNER qui implique non pas l'équilibre mais un régime permanent. En fait, l'irradiation accélérant la dissolution des précipités, celle-ci n'influe plus de la même façon sur la forme des courbes concentration-pénétration. Le régime permanent qui s'établit en pile fait que ces courbes présentent toujours une discontinuité à l'interface zone biphasée - zone monophasée, dont l'amplitude est supposée fixe en fonction du temps. Hors flux, en revanche, la cinétique de dissolution des précipités était le phénomène le plus lent aux basses températures et influait sur l'allure générale des courbes $C = f(x)$ en altérant la discontinuité.

Pour les couples 300° (teneur : 10 %) et 180° (teneur : 5 %), la dissolution des précipités est très faible et ne se traduit pas par un recul du front zone monophasée - zone biphasée. On n'utilisera donc, pour le calcul des coefficients de diffusion que la partie de la courbe concentration - pénétration située dans la zone monophasée (en plaçant l'interface de MATANO au niveau des fils).

Cependant, pour pouvoir tracer une courbe de $C = C_0$ à $C = 0$, nous avons refait le même traitement de diffusion mais à partir d'un alliage à 5 %, monophasé à 300° (fig. 53).

La courbe peut donc être tracée pour toute la gamme des concentrations. Ces valeurs sont d'ailleurs peu différentes de celles obtenues avec le couple à 10 %.

On comparera les tableaux 4 et 6 et les figures 25 et 54. La figure 55 montre les courbes concentration - pénétration rapportées à la même échelle $\frac{x}{\sqrt{t}}$ pour deux couples AlMg 5/Al 300° hors flux et en pile.

a) Méthode de MATANO

On peut, comme précédemment, obtenir une valeur de $\tilde{D}_0$ et de Q pour une concentration moyenne de 5 at %.

$$\begin{array}{rcl} \tilde{D}_0 & = & 6,4 \cdot 10^{-3} \quad \text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \\ \hline Q & = & 29300 \pm 1200 \text{ cal/mole} \end{array}$$

(en inactif : $\tilde{D}_0 = 3,4$ $Q = 32000 \text{ cal/mole}$)

b) Méthode de HALL

A dilution infinie, la courbe $\text{Log } \tilde{D} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est représentée fig. 56. Il vient :

$$\begin{array}{rcl} \tilde{D}_0 & = & 8 \cdot 10^{-3} \quad \text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \\ \hline Q & = & 24500 \pm 1200 \text{ cal/mole} \end{array}$$

(en inactif : $\tilde{D}_0 \simeq 1$ $Q = 31000 \text{ cal/mole}$)

c) Méthode de WAGNER (fig. 57)

Il est intéressant de comparer les valeurs de $\tilde{D}$ obtenues par cette méthode en "actif" et en "inactif". Il vient :

Température	"actif"	"inactif"
440°	$3,9 \cdot 10^{-10}$ cm ² /s	$3 \cdot 10^{-10}$ cm ² /s
400°	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$7 \cdot 10^{-11}$
350°	$2 \cdot 10^{-11}$	10^{-11}
300°	$2,6 \cdot 10^{-12}$	
250°	$2,7 \cdot 10^{-13}$	

L'équation d'Arrhénius est :

$$\widetilde{D} = 0,32 \exp\left(-\frac{29300 \pm 1200}{RT}\right) \text{ cal/mole}$$

$$(\text{en inactif : } \widetilde{D} = 4,4 \exp\left(-\frac{33500 \pm 2600}{RT}\right) \text{ cal/mole})$$

On remarque que l'allure des droites $\log D = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est la même avec les méthodes de HALL (fig. 56) et de WAGNER (fig. 57). La diffusion est accélérée en dessous de 350° environ.

3.2. Diffusion en phase δ (fig. 58 et 59).

Nous n'avons qu'une valeur sûre, celle à 400°.

Tempér.	Temps h	$\widetilde{D}$ actif	$\widetilde{D}$ inactif	Co pds %	Co at %	ϕ
400°	747	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$9,5 \cdot 10^{-11}$	75	77,8	10^{19}

3.3. Coefficients intrinsèques.

C'est toujours la méthode de HEUMANN qui a été utilisée. Dans le cas des couples recuits à 350° et à 250°, le plan de MATANO et les fils sont si proches l'un de l'autre qu'on peut les supposer confondus. D Al et D Mg sont alors égaux aux erreurs près pour la concentration du plan de KIRKENDALL.

On comparera le tableau suivant avec celui des coefficients intrinsèques "inactifs".

Temp.	D cm ² /s	Co at.fils	d μ	Temps heures
440°	D Mg 4,6.10 ⁻¹⁰ D Al 2,3.10 ⁻¹⁰	0,15	130	758
400	D Mg 1,6.10 ⁻¹⁰ D Al 1,2.10 ⁻¹⁰	0,10	23	747
350	D Mg) D Al (2,3.10 ⁻¹¹	0,06	0	425
300	D Mg) D Al (2 .10 ⁻¹²	0,04	0	425
250	D Mg) D Al (2 .10 ⁻¹³	0,032	0	1256

On voit que l'effet KIRKENDALL est moins marqué qu'en "inactif". La comparaison est toutefois difficile car les D ne sont pas déterminés pour les mêmes concentrations.

On retiendra, de tous les résultats expérimentaux, que la diffusion sous irradiation est accélérée aux basses températures, (jusqu'à 350° environ) et est à peu près la même que sous conditions normales aux plus hautes.

4 - La phase γ

Les lots d'alliages à 50 et 53 % de Mg ont été irradiés dans les mêmes conditions que les couples pour l'étude de la diffusion. Ils ont donc été recuits dans des temps moyens de 750 heures (à peu près 10^{19} neutrons/cm²) pour des gammes de température de 350° à 200°.

Les deux lots gardent respectivement le même paramètre qu'en inactif, mais en dessous de 300° la phase β n'apparaît plus. L'irradiation aurait donc comme effet de dissoudre les précipités de β présents aux basses températures.

Il est très simple de vérifier cette observation en irradiant à la température de l'eau de la pile (30° environ) des échantillons de deux lots refroidis lentement depuis 400° en laboratoire (donc biphasés, $\beta + \gamma$). C'est ce qui a été fait pendant 312 heures sous un flux intégré de 10^{18} n/cm². On s'aperçoit alors que la phase β a disparu. Il est évident que c'est un effet de l'irradiation seule.

On peut, comme dans le cas de la solubilité (chapitre 3, § 1) faire l'expérience suivante : Après irradiation, un échantillon à 50 % est recuit en laboratoire à 420° pendant 310 heures et refroidi lentement. La phase β réapparaît.

Chapitre 4

INTERPRETATION DES PHENOMENES OBSERVES SOUS IRRADIATION

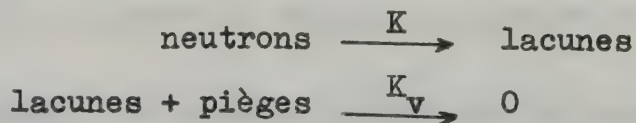
L'effet de l'irradiation est de créer des défauts. Les lacunes en excès par rapport à l'équilibre thermodynamique vont disparaître selon trois modèles proposés par DIENES et DAMASK (voir § 3).

1 - Les lacunes s'éliminent directement sur des puits fixes (dislocations, joints de grains, surfaces).

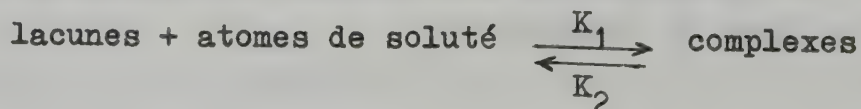
2 - Les lacunes et les interstitiels se recombinent.

3 - Les lacunes s'annihilent à la fois par migration vers des puits et par recombinaison avec les interstitiels.

Pour des raisons de simplicité, nous nous placerons dans le premier cas et nous pourrions écrire :



et si l'interaction lacune-soluté est attractive :



Nous nous proposons d'utiliser ces processus pour interpréter l'évolution de la solubilité et des coefficients de diffusion sous irradiation.

1 - Solubilité.

Il est logique de penser que l'excès de lacunes dû à l'irradiation joint à la forte interaction lacune-magnésium dans le système Al-Mg* pourrait expliquer l'augmentation de la solubilité observée micrographiquement.

L'analyse théorique d'un tel phénomène s'avère difficile car, dans ce système, la solubilité (sous conditions normales) du magnésium dans l'aluminium est importante (de l'ordre de 10 at % à 350°). À de telles teneurs il faut tenir compte des liaisons soluté-soluté et des formes multiples que vont prendre les associations lacune-atomes de magnésium.

Afin de décomposer les difficultés, nous traiterons le problème en trois temps. Tout d'abord, nous considérerons le cas d'un alliage dilué (jusqu'à 1 % de soluté) et nous exprimerons les concentrations en lacunes libres et en lacune liées à l'équilibre thermodynamique en analysant les formules de LIDIARD [40]. Puis, nous étudierons l'effet d'une sursaturation en lacunes sur la solubilité dans un alliage dilué AB (faible teneur de B dans A) avec des précipités de B (A étant insoluble dans B). Enfin, dans un dernier stade, nous examinerons quels peuvent être les différents modèles d'association dans un alliage où le soluté est à forte concentration.

1.1. Concentration en lacunes libres et en lacunes liées dans un alliage dilué à l'équilibre thermodynamique (A.B. LIDIARD).

A - Expression de l'énergie libre.

On veut établir la formule donnant l'énergie libre d'un cristal

* VAN DEN BEUKEL [57] $\Delta G_l = 0,18 \text{ eV.}$

contenant N atomes de solvant. N_i atomes de soluté, N_{ip} complexes et n_v lacunes libres. Pour obtenir une expression à l'équilibre de p et de n_v , il faudra minimiser par rapport à ces termes la formule établie.

Cette expression de l'énergie libre contient :

- a) un terme égal à l'énergie libre du même alliage sans lacune libre ou liée,
- b) un terme d'énergie libre dû à la présence de ces lacunes,
- c) un terme d'entropie de configuration,
- d) un terme d'entropie de vibration qui sera négligé.

On supposera N_i et n_v petits, c'est-à-dire qu'on considère comme négligeable le nombre de bilacunes et de liaisons soluté-soluté.

Il vient :

a) $G_0(N, N_i, P, T)$

- b) si l'énergie libre de formation d'une lacune libre est g_v et celle d'une lacune liée $g_v + \Delta g$ (Δg est l'énergie de liaison négative s'il y a attraction), le terme b s'écrit :

$$n_v g_v + N_i p (g_v + \Delta g)$$

- c) le nombre total de sites est :

$$\begin{aligned} N_s &= \begin{array}{ccccccc} N & & N_i - N_{ip} & & N_{ip} & & N_{ip} \\ \text{solvant} & + & \text{soluté libre} & + & \text{soluté lié} & + & \text{lacunes liées} \end{array} \\ &\quad + \begin{array}{c} n_v \\ \text{lacunes libres} \end{array} \\ &= N + N_i + N_{ip} + n_v \end{aligned}$$

Pour déterminer l'entropie de configuration, on va chercher le nombre de manières de répartir les différentes espèces sur ces N_s sites.

B - Disposition des complexes Mg-L.

Il y a N_s façons de placer le premier atome de soluté et z façons de placer la lacune à côté. Deux sites sont ainsi occupés.

Pour le second atome, il y a (N_s-2) sites disponibles, et toujours z façons de placer la lacune. On suppose en effet que N_i est suffisamment petit pour que le nombre de complexes d'ordre supérieur à 2 soit négligeable. En réalité il n'y a donc pas (N_s-2) sites disponibles pour le second complexe mais un peu moins. La lacune liée déjà placée interdit $(z-1)$ sites au second atome de soluté lié, si celui-ci est placé en position de premier proche voisin de l'atome de magnésium déjà lié, 4 sites seront interdits; ils correspondent aux 4 sites proches voisins communs à la lacune et au soluté déjà liés. Ceci pour les structures cfc où deux sites proches voisins ont quatre sites proches voisins communs.

Pour le $N_{ip}^{\text{ième}}$ atome lié, il y a N_s-2 ($N_{ip}-1$) façons de le placer et toujours z façons de placer la lacune qui lui est associée.

$$\text{soit : } N_s \times z \times (N_s-2) \times z \times \dots \left[N_s-2 (N_{ip}-1) \right] z$$

façons de disposer N_{ip} complexes sur N_s sites, c'est-à-dire :

$$z^{N_{ip}} \sum_{\alpha=0}^{\alpha=N_{ip}-1} (N_s-2\alpha)$$

$$\text{ou } z^{N_{ip}} \sum_{\alpha=0}^{\alpha=N_{ip}-1} (N + N_i + N_{ip} + n_v - 2\alpha)$$

Les complexes étant indiscernables, tout arrangement qui ne diffère que par la permutation des complexes entre eux n'entraîne pas une nouvelle combinaison, il faut donc diviser par $(N_i p) !$!

L'expression définitive du nombre d'arrangement des complexes est donc :

$$\frac{z^{N_i p} \sum_{\alpha=0}^{N_i p-1} (N + N_i + N_i p + n_v - 2\alpha)}{(N_i p) !}$$

C - Disposition des impuretés libres.

$2 N_i p$ sites sont pris par les complexes Mg-L. Il faut donc placer les $N_i (1-p)$ impuretés libres sur : $(N_s - 2 N_i p)$ sites, c'est-à-dire sur $N + N_i - N_i p + n_v$ emplacements. Si on opère, ainsi, on placera certainement des impuretés dites libres au voisinage immédiat de lacunes déjà liées. Mais comme précédemment, on suppose que les complexes d'ordre supérieur à 2 sont en nombre négligeable, ceci est d'autant plus vrai que $N \gg N_i \gg N_i p$ et n_v, p est petit.

Le nombre de façons de disposer n objets indiscernables sur m emplacements indiscernables est :

$$\frac{m !}{(m - n) ! \quad n !}$$

soit pour $N_i (1 - p)$ atomes dans les $(N + N_i - N_i p + n_v)$ sites

$$\frac{[N + N_i - N_i p + n_v] !}{[N + n_v] ! [N_i (1-p)] !}$$

D - Disposition des lacunes libres.

Il y a maintenant $2 N_i p$ sites occupés par les complexes, $N_i (1-p)$ sites occupés par les impuretés libres et $z N_i (1-p)$ sites interdits pour les lacunes libres par ces impuretés libres. On peut négliger les sites proches voisins des complexes, mais on doit tenir compte des sites proches voisins des solutés libres car $N_i (1-p) \gg n_v$.

$$\begin{aligned} \text{Il reste donc pour placer les } n_v \text{ lacunes libres dans } N + N_i + N_i p + n_v - [2 N_i p + N_i (1-p) + z N_i (1-p)] : \\ = N + N_i - N_i p - (z + 1) N_i (1-p) + n_v \\ = N - z N_i (1-p) + n_v \quad \text{sites} \end{aligned}$$

Le nombre de configurations pour les lacunes libres sera :

$$\frac{[N - z N_i (1-p) + n_v]!}{[N - z N_i (1-p)]! [n_v]!}$$

E - L'énergie libre du cristal s'écrit donc :

$$G(N, N_i, n_v, p, P, T) = -kT \text{ Log}$$

$$\begin{aligned} & \left[\frac{z N_i p}{(N_i p)!} \sum_{\alpha=0}^{\alpha=N_i p-1} (N + N_i + N_i p + n_v - 2\alpha) \right. \\ & \quad \times \frac{[N + N_i (1-p) + n_v]!}{[N_i (1-p)]! [N + n_v]!} \\ & \quad \left. \times \frac{[N - z N_i (1-p) + n_v]!}{[N - z N_i (1-p)]! [n_v]!} \right] \\ & + n_v g_v + N_i p (g_v + \Delta g) + G_0(N, N_i, P, T) \end{aligned}$$

A l'équilibre, G est minimum et ses dérivées partielles par rapport à n_v et p s'annulent - n_v et p sont en effet des variables indépendantes sauf à l'équilibre.

La dérivation s'effectue en se rappelant que :

$\text{Log } A ! \simeq A \text{ Log } A - A$ pour $A > 10$ (formule de STIRLING)
et au prix de quelques simplifications. On sait que :

$$N \gg N_i \gg N_i p \gg n_v \quad \text{et } p \text{ très petit.}$$

Par exemple :

$$\frac{\partial}{\partial p} \text{Log} \prod_{\alpha=0}^{\alpha=N_i p-1} (N + N_i + N_i p + n_v - 2\alpha) \simeq \frac{N_i p \text{Log } N}{\partial p}$$

car $(N + N_i + N_i p + n_v - 2\alpha) \simeq N$

donc, l'expression de la dérivée de ce produit sera :

$$\frac{\partial N_i p \text{Log } N}{\partial p} = N_i \text{Log } N$$

Le résultat de la dérivation par rapport à p de l'énergie libre du cristal est :

$$p = z \exp - \frac{(g_v + \Delta g)}{kT}$$

On remarque que p est indépendant de N_i à l'équilibre.

En dérivant par rapport à n_v et en s'exprimant en concentration, on obtient :

$$C_v = (1 - z C_i) \exp - \frac{g_v}{kT}$$

On voit donc que si l'association lacune-impureté a peu d'influence sur N_i , il n'en est pas de même pour la concentration totale en lacune (C_L).

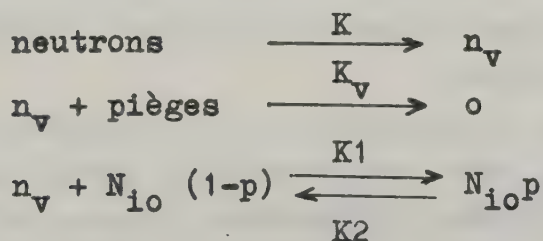
$$\begin{aligned}
 C_L &= C_1 p + (1 - zC_1) \exp - \frac{\varepsilon_v}{kT} \\
 &= C_1 z \exp - \left(\frac{\varepsilon_v + \Delta g}{kT} \right) + (1 - zC_1) \exp - \frac{\varepsilon_v}{kT} \\
 &= \exp - \left(\frac{\varepsilon_v}{kT} \right) \left[1 + C_1 z \exp - \frac{\Delta g}{kT} \right]
 \end{aligned}$$

1.2. Influence d'une sursaturation en lacunes.

Nous voulons maintenant savoir si un excès de lacunes sous irradiation va faire augmenter la solubilité par une variation de p . Pour cela, il nous faut prendre un échantillon biphasé et toujours pour des raisons de simplicité nous poserons que cet échantillon est une solution solide AB à faible teneur de B dans A avec des précipités de B pur (A est insoluble dans B).

N_i deviendra N_{i0} , solubilité du soluté à saturation en présence d'une seconde phase.

Nous pouvons écrire :



En régime permanent, la loi d'action de masses s'écrit :

$$\frac{n_v \times N_{i0} (1-p)}{N_{i0} p} = \frac{K_2}{K_1} = k$$

c'est-à-dire : $n_v = \frac{kp}{1-p}$

Le nombre total de lacunes est :

$$\begin{aligned} N_l &= n_v + N_{io}p \\ &= \frac{kp}{1-p} + N_{io}p \end{aligned}$$

p est une fonction croissante de N_l .

Sous irradiation, N_l croît, donc p croît. Est-ce qu'il va en résulter une augmentation de N_{io} ?

A - Expression de l'énergie libre d'un alliage dilué à l'équilibre.

L'énergie libre de la solution solide s'écrit :

$$\begin{aligned} G &= G^o(N, P, T) + n_v g_v + N_{io}p (g_v + \Delta g) \\ &\quad + N_{io} \Delta HB - kT \log p. \end{aligned}$$

G^o est l'énergie libre standard du métal A pur sans lacune, ΔHB l'enthalpie de dissolution et $-kT \log P$ l'expression de l'entropie de configuration.

Les variables N_{io}, p, n_v sont indépendantes, sauf à l'équilibre où elles doivent simultanément minimiser l'énergie libre :

$$\frac{\partial G}{\partial P} = \frac{\partial G}{\partial n_v} = \frac{\partial G}{\partial N_{io}} = 0$$

La dernière expression est celle du potentiel chimique. Les deux premières sont identiques à celles trouvées précédemment (en remplaçant Ni par Nio).

En dérivant par rapport aux trois variables, on obtient les

expressions suivantes (p supposé petit) :

$$p = z \exp - \frac{(g_v + \Delta g)}{kT} \quad (1)$$

$$C_v = \left[1 - z C_{io} \right] \exp - \left(\frac{g_v}{kT} \right) \quad (2)$$

$$C_{io} = \frac{zP}{p^p} \exp - \frac{[p (g_v + \Delta g) + \Delta_{HB}]}{kT} \quad (3)$$

Les formules ne sont valables qu'à l'équilibre où p, C_v , C_{io} ne sont pas indépendantes, p se calcule par la formule [1]. La valeur de p ainsi obtenue introduite dans (3) permet d'accéder à C_{io} . C_{io} introduit dans (2) permet de connaître la concentration en lacunes libres.

B - Etude de l'expression (3).

Supposons qu'il n'y ait pas d'interaction lacune-soluté (association purement statistique), l'expression (1) devient :

$$p = z \exp - \frac{g_v}{kT}$$

Si, dans l'expression (3), on remplace p par sa valeur, il vient

$$C_{io} = \exp - \frac{\Delta_{HB}}{kT}$$

On retrouve donc bien la formule de la solubilité classique qui ne tient pas compte des lacunes [41]. Δ_{HB} est la pente de la droite $\log C_{io} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ tirée directement du diagramme.

Si maintenant on examine la variation de C_{io} avec p dans l'expression (3), on s'aperçoit que la dérivée $\frac{dC_{io}}{dp}$ s'annule pour une valeur de p telle que :

$$p = z \exp - \frac{(g_v + \Delta g)}{kT}$$

C'est précisément la valeur de l'expression (1). Ainsi, à l'équilibre, le degré d'association est tel qu'introduit dans la formule exprimant la solubilité (3), il donne à celle-ci sa valeur maximum. On a les quatre relations :

$$\frac{\partial G}{\partial p} = \frac{\partial G}{\partial n_v} = \frac{\partial G}{\partial N_{i0}} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{d C_{i0}}{dp} = 0$$

Ce maximum, dans la variation de C_{i0} en fonction de p montre également que si p s'écarte un peu de sa valeur d'équilibre, il y aura dans tous les cas une diminution de la solubilité (précipitation de B).

A l'examen de l'équation (2), on s'aperçoit qu'une augmentation en lacunes libres ne peut que diminuer la solubilité.

1.3. Conclusion.

Nous avons ainsi démontré le contraire de ce que nous voulions prouver. Sous irradiation, nous ne sommes plus à l'équilibre mais en régime permanent. C'est la loi d'action de masses qui doit être appliquée et les formules précédentes ne restent valables que si l'on ne s'écarte pas trop de l'équilibre. Comme on l'a vu (ch. 4, § 1.2)

$$n_v = \frac{kp}{1-p} \quad (4)$$

$$\text{et } Nl = n_v + N_{i0}p$$

Comme Nl croît, n_v et p doivent croître simultanément, donc $N_{i0}p$ croît sans que pour cela N_{i0} augmente puisque la relation (4) est indépendante de N_{i0} .

1.4. Cas des alliages à forte teneur.

Lorsque la teneur en soluté d'un alliage augmente, il devient difficile de déterminer la concentration d'équilibre en lacunes

libres et en lacunes liées. Les approximations de LIDIARD [40] ne sont plus valables. Différents modes d'association peuvent se présenter.

1.4.1. Association statistique

A - Nécessité que les atomes se rassemblent en complexes.

Soit un alliage constitué de 200 atomes (N), avec 20 atomes de magnésium ($C_{Mg} = 0,1$) et 180 atomes d'aluminium ($C_{Al} = 0,9$). Les énergies de liaison Al-Al, Al-Mg et Mg-Mg sont supposées équivalentes et la répartition sera ainsi purement statistique. Si Z est la coordinance, on aura comme nombre de liaisons :

$$\begin{array}{llll} \text{Mg-Mg} & \frac{1}{2} NZ (C_{Mg})^2 & = & 12 \\ \text{Al-Al} & \frac{1}{2} NZ (C_{Al})^2 & = & 972 \\ \text{Al-Mg} & NZ C_{Mg} C_{Al} & = & 216 \end{array}$$

Il y a ainsi 12 liaisons Mg-Mg pour 20 atomes de magnésium, cela implique la présence de complexes supérieurs à deux. On peut avoir les combinaisons suivantes :

atome isolé	1 atome	pas de liaison
paire	2 atomes	1 liaison
triplet (triangle)	3 atomes	3 liaisons
triplet (chaîne)	3 atomes	2 liaisons
quadruplet (tétraèdre ou losange)	4 atomes	4 liaisons
quadruplet (chaîne)	4 atomes	3 liaisons
etc...		

Il reste maintenant à connaître la probabilité de trouver telle ou telle forme selon la concentration en soluté.

B - Probabilité de présence des différents complexes.

CORNET [42] a montré que les probabilités de trouver les atomes en telle ou telle combinaison étaient les suivantes :

Si N est le nombre total d'atomes en présence, Z la coordinance et C la teneur en soluté (magnésium), il vient :

1 Atomes isolés	$NC (1 - C)^{12}$
2 Paires	$\frac{NZC^2}{2} (1 - C)^{18}$
3 Triangles	$\frac{NZC^3}{3} (1 - C)^{22}$
4 Tétraèdres ou losanges	$\frac{NZC^4}{4} (1 - C)^{26}$
5 Triplets (chaînes)	$\frac{7 ZNC^3}{2} (1 - C)^{24}$
6 Quadruplets (chaînes)	$196 NC^4 (1 - C)^{30}$

Afin de fixer les idées, on peut considérer la variation de ces différentes configurations en fonction de la teneur en soluté, en gardant toujours 200 atomes (voir tableau 9).

Plusieurs remarques s'imposent :

1/ A chaque concentration, la somme des différentes liaisons comptées (ou des atomes) converge très lentement vers le nombre réel. Cela se vérifie bien pour les faibles concentrations, moins nettement pour les autres, ce qui implique bien l'existence de complexes à un très grand nombre d'atomes.

2/ Le nombre de chaque configuration croît, passe par un maximum et diminue en fonction de la concentration.

3/ Les formes simples (atomes isolés, paires) décroissent en fonction de la concentration au profit des triplets ou des quadruplets, qui à leur tour décroissent au profit de formes encore plus complexes (quintuplets, sextuplets, etc...).

4/ Pour un nombre d'atomes donné, les formes géométriquement bien définies ont moins de chance de se rencontrer que les formes quelconques. Par exemple, on trouve moins de triangles que trois atomes en chaîne, etc...

On peut grossièrement illustrer ces calculs en mélangeant dans une demi-sphère (pour réduire les effets de bord) un grand nombre de billes. Nous avons opéré avec des billes transparentes (900 grammes), symbolisant les atomes d'aluminium et des billes rouges (100 grammes) symbolisant les atomes de magnésium. Nous avons pu constater que :

1° - les formes définies, comme il a été dit plus haut, étaient bien plus rares que les formes quelconques.

2° - après chaque brassage, on trouvait systématiquement beaucoup de chaînes à un très grand nombre d'atomes (sept, huit).

On retiendra de tout cela que l'association au hasard d'atomes différents conduit obligatoirement à reconnaître l'existence d'amas très compliqués.

A l'équilibre thermodynamique dans une solution biphasée, le flux des atomes de soluté d'un précipité à l'autre est statistiquement nul. Sous irradiation, la présence de lacunes en excès peut conduire au piégeage des atomes de soluté sous forme d'amas submicroscopiques (atomes de magnésium - lacunes). Les complexes migreront difficilement dès qu'il seront constitués par plus de deux atomes

de soluté (la migration de la lacune au hasard n'est plus alors possible sans dissociation). On peut ainsi favoriser la formation d'amas et même de porosités.

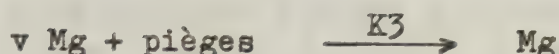
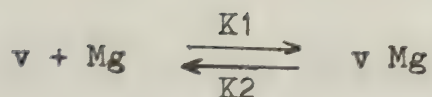
1.4.2. Autres théories.

La présence de ces amas peut avoir également d'autres origines.

VAN TORNE [43] a calculé la distribution de charge électronique autour d'un atome de magnésium en solution dans l'aluminium. Le signe de la distribution de charge pour les sites en position de proches voisins de l'atome de magnésium donne lieu à une énergie électrostatique de liaison entre ces atomes. Il interprète cela comme étant à l'origine de la formation d'amas d'atomes de soluté. Sous irradiation, ces amas favoriseront le piégeage des lacunes en excès, ce qui aidera à l'augmentation apparente de la solubilité.

AUST et coll. [44] ont étudié le durcissement aux joints de grain de métaux purs (fusion de zone) et d'alliages (à très faible teneur, environ 10^{-4} at.). Ils ont remarqué que les régions proches des joints présentaient une dureté plus grande pour certains alliages que dans le cas du métal pur (par exemple Al dans Zn, Pb dans Sn). Ces auteurs expliquent ce phénomène par la formation d'amas d'atomes de soluté dans ces régions. En effet, à basse température, les lacunes en excès dues à la trempe vont, si la liaison lacune-impureté est forte, piéger des atomes de soluté. Ces complexes peuvent migrer et comme les lacunes vont s'annihiler aux joints de grain (ou sur les surfaces), les atomes d'impureté se concentreront dans ces régions. L'élimination des lacunes aux joints de grain se fait donc en partie par l'intermédiaire de la migration des complexes selon

les réactions :



On observe donc de cette façon un enrichissement en soluté au voisinage des joints. Ainsi les lacunes en excès obtenues par trempe ou par irradiation peuvent s'éliminer par l'intermédiaire des complexes, cas négligé par DIENES et DAMASK [45] dans leur théorie de l'accélération de la diffusion sous flux neutronique (cf § 3 de ce chapitre). Le même raisonnement peut s'appliquer aux dislocations fonctionnant comme pièges à lacunes.

VAVILOV et coll. [46] ont observé cet effet dans le cas du silicium dopé au lithium et irradié aux électrons. Le lithium se rassemble dans les boucles de dislocation induites par l'élimination des lacunes en excès. Il faut noter que dans leur théorie, DIENES et DAMASK [45] négligent également la variation de densité des pièges en fonction du temps et de la température.

On pourrait enfin penser que l'augmentation apparente de la solubilité pourrait être due à des pointes de déplacement [47]. On appelle ainsi des régions de plusieurs milliers d'atomes où la particule incidente, en ralentissant, redistribue les positions atomiques. Cela entraîne une mise en solution suivie d'une trempe. Ce phénomène ne peut rendre compte de ce que nous observons puisque l'échantillon est sous traitement thermique et qu'ainsi les régions perturbées par ces pointes de déplacement sont recuites.

1.4.3. Conclusion.

Les différentes théories ne peuvent que confirmer la conclusion précédente. Les bicomplexes lacune-magnésium peuvent migrer et l'élimination des lacunes provoquera la formation d'amas sub-microscopiques au voisinage de ces derniers (joints, dislocations). La mobilité des complexes d'ordre supérieur est moindre et en raison de la forte interaction lacune-soluté, de nombreux bicomplexes viennent s'y fixer, ce qui conduit également à former des amas. Cela entraîne une dissolution macroscopique des précipités, mais il ne s'agit que d'une variation apparente de la solubilité au sens thermodynamique du terme.

2 - Croissance des zones. Analyse de la formule de KIDSON [22].

Nous avons porté, figure 61, les courbes concentration-pénétration en coordonnées réduites ($-\frac{x}{\sqrt{t}}$), de deux couples de diffusion Al-Mg à 200°, l'un en inactif, l'autre irradié. A cette température, la phase ϵ n'apparaît pas et l'effet de l'irradiation est sensible sur la croissance de la phase β . L'abscisse est orientée comme le montre la figure, l'origine étant prise au plan de MATANO. La largeur de la phase γ n'a pas varié sous irradiation (cf figure 44).

D'après la figure, la largeur de la zone β est $\xi_{\alpha\beta} - \xi_{\beta\gamma}$

Nous allons à présent reprendre pas à pas l'analyse de la formule de KIDSON (cf. ch. 2 § 3).

L'abscisse de l'interface $\xi_{\alpha\beta}$ est :

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{\left[\tilde{D}_{\beta\alpha} \frac{dC_{\beta\alpha}}{d\lambda} - \tilde{D}_{\alpha\beta} \frac{dC_{\alpha\beta}}{d\lambda} \right] 2\sqrt{t}}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}}$$

soit

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{\left[\tilde{D}_{\beta\alpha} \frac{dC_{Mg(\beta Al)}}{d\lambda} - \tilde{D}_{\alpha\beta} \frac{dC_{Mg(\alpha\beta)}}{d\lambda} \right] 2\sqrt{t}}{C_{Mg(\alpha\beta)} - C_{Mg(\beta Al)}} \quad (1)$$

De même, l'abscisse de l'interface $\varepsilon_{\beta\gamma}$ est :

$$\varepsilon_{\beta\gamma} = \frac{\left[\tilde{D}_{\gamma\beta} \frac{dC_{\gamma\beta}}{d\lambda} - \tilde{D}_{\beta\gamma} \frac{dC_{\beta\gamma}}{d\lambda} \right] 2\sqrt{t}}{C_{\beta\gamma} - C_{\gamma\beta}}$$

soit

$$\varepsilon_{\beta\gamma} = \frac{\left[\tilde{D}_{\gamma\beta} \frac{dC_{Mg}(\gamma\beta)}{d\lambda} - \tilde{D}_{\beta\gamma} \frac{dC_{Mg}(\beta\gamma)}{d\lambda} \right] 2\sqrt{t}}{C_{Mg}(\beta\gamma) - C_{Mg}(\gamma\beta)} \quad (2)$$

Il s'agit de comparer ces deux expressions, en actif et en inactif.

1) Examen de l'expression (1)

En inactif :

$$\varepsilon_{\alpha\beta} > 0$$

$$C_{Mg(Al\beta)} - C_{Mg(\beta Al)} < 0$$

donc numérateur < 0

En actif :

$$(\varepsilon_{\alpha\beta})_a > (\varepsilon_{\alpha\beta})_i > 0$$

$$0 > \left[C_{Mg(Al\beta)} - C_{Mg(\beta Al)} \right]_i > \left[C_{Mg(Al\beta)} - C_{Mg(\beta Al)} \right]_a$$

donc numérateur < 0

d'autre part, on sait que $\left[\tilde{D}_{(Al\beta)} \right]_a > \left[\tilde{D}_{(Al\beta)} \right]_i$ (cf § 3).

Comme le numérateur est négatif et que les gradients le sont aussi, cela se traduit par une augmentation du numérateur.

D'autre part, le dénominateur est plus petit en valeur absolue. Il en résulte que $\varepsilon_{\beta\gamma}$ augmente.

Donc, la comparaison des termes auxquels nous pouvons accéder (sous flux et hors flux) est cohérente avec ce que nous observons.

2) Examen de l'expression (2).

En inactif : $\varepsilon_{\beta\gamma} < 0$

$$c_{Mg}(\beta\gamma) - c_{Mg}(\gamma\beta) < 0$$

donc numérateur > 0

En actif : $0 > (\varepsilon_{\beta\gamma})_a > (\varepsilon_{\beta\gamma})_i$

$$\left[c_{Mg}(\beta\gamma) - c_{Mg}(\gamma\beta) \right]_i = \left[c_{Mg}(\beta\gamma) - c_{Mg}(\gamma\beta) \right]_a < 0$$

donc le numérateur a augmenté.

On ne sait pas analyser les termes du numérateur. D'autre part, la présence de la phase ε à des températures supérieures rend inutile une discussion sur ce point.

3 - Diffusion chimique.

3.1. Présentation du problème.

La diffusion dans les structures compactes est en principe due à un mécanisme lacunaire, les énergies mises en jeu pour créer un interstitiel y étant beaucoup trop élevées. Par exemple,

l'énergie de formation d'une lacune dans le cuivre est de 1,2 eV, celle d'un interstitiel d'environ 4 eV.

La concentration des lacunes en équilibre thermique étant donnée à toute température par la relation :

$$v_0 = \exp - \left(\frac{\Delta G_f}{kT} \right)$$

où ΔG_f est l'enthalpie libre de formation d'une lacune, on conçoit qu'il doit exister une température en dessous de laquelle la concentration en lacunes "thermiques" devient négligeable par rapport à celle créée par irradiation. C'est-à-dire que, dans ce domaine de températures, la diffusion est contrôlée quasi exclusivement par des lacunes "extrinsèques". C'est ce qu'ont développé DIENES et DAMASK [45, 48, 49, 50] ; nous allons suivre ici leur raisonnement.

Le coefficient d'auto-diffusion par mécanisme lacunaire peut s'écrire :

$$D_v = v_0 \nu_v \lambda^2$$

de même, pour un mécanisme par interstitiels :

$$D_i = i_0 \nu_i \lambda^2$$

avec v_0 : concentration en lacunes thermiques

$$\nu_v : \nu_v = \exp - \left(\frac{\Delta G_m}{kT} \right)$$

ΔG_m enthalpie libre de migration

ν fréquence de vibration de l'atome dans son site

λ^2 : carré de la distance de saut.

Pour les interstitiels, la notation est évidemment la même en changeant les v en i . Comme l'énergie de formation d'un interstitiel est très élevée, nous pouvons écrire $D_i = 0$. Mais l'irradiation créant en nombre égal des lacunes et des interstitiels, D'_i (coefficient de diffusion des interstitiels sous irradiation) ne sera pas nul.

3.2. Elimination des lacunes et des interstitiels en excès sur des puits.

A - Analyse du mécanisme.

Pour l'instant, nous restons dans le premier cas exposé au début de ce chapitre, à savoir que les lacunes créées vont s'éliminer sur des puits fixes et qu'il n'y a pas de recombinaison lacune-interstitiel.

v et i étant la fraction atomique de lacunes et d'interstitiels en excès dus à l'irradiation, on pourra écrire en régime permanent :

$$\frac{dv}{dt} = K - K_v v = 0 \quad (1)$$

$$\frac{di}{dt} = K - K_i i = 0 \quad (2)$$

K est le taux de production des défauts et est indépendant de la température. K_v et K_i sont les taux de disparition respectifs (dépendants de la température) sur les pièges.

On en tire :

$$v = \frac{K}{K_v} \quad (3)$$

$$i = \frac{K}{K_i} \quad (4)$$

K_v et K_i sont proportionnels à la densité en pièges (α) et à la fréquence de saut.

$$K_v = \alpha_v \nu_v \lambda^2 \quad (5)$$

$$K_i = \alpha_i \nu_i \lambda^2 \quad (6)$$

On peut estimer ces constantes en posant que les lacunes et les interstitiels sont éliminés sur les dislocations, on a :

$$\alpha = \alpha_v = \alpha_i$$

(α est la densité de dislocation par unité de surface).

En appelant D' le coefficient de diffusion sous irradiation, on pourra écrire pour les lacunes :

$$D'_v = (v + v_0) \nu_v \lambda^2$$

avec v : concentration en lacunes extrinsèques.

v_0 : concentration en lacunes à l'équilibre thermique.

soit :

$$D'_v = \frac{K}{\alpha_v \nu_v \lambda^2} \lambda^2 \nu_v + v_0 \nu_v \lambda^2$$

$$D'_v = \frac{K}{\alpha_v} + D_v \quad (7)$$

De même pour les interstitiels :

$$D'_i = \frac{K}{\alpha_i} + D_i \quad (8)$$

Ces expressions sont indépendantes de la température. On pourra donc toujours écrire comme différence entre le coefficient d'autodiffusion sous irradiation et celui sous conditions thermiques normales :

$$D' - D = \frac{2K}{\alpha} \quad (9)$$

$$\text{car } D' = D'_v + D'_i$$

$$\alpha_v = \alpha_i$$

$$D_i = 0$$

La figure 62, reproduite de [45] illustre cette formule. On voit que cette figure est découpée en deux domaines bien distincts par la droite $D_v = f\left(\frac{1}{T}\right)$ et la droite $\frac{K}{\alpha}$ (ou D'_i).

Aux basses températures, on a :

$$D_v \ll \frac{K}{\alpha}$$

Le coefficient de diffusion est constant dans tout ce domaine et égal à $\frac{2K}{\alpha}$ (droite de pente nulle). L'effet de l'irradiation est donc d'accélérer énormément la diffusion.

Aux plus hautes températures, on a :

$$D_v \gg \frac{K}{\alpha}$$

L'effet de l'irradiation est négligeable.

D'après la figure 56, nos résultats expérimentaux correspondent à ce deuxième domaine et au début du premier.

Il aurait pu paraître intéressant d'effectuer quelques recuits de diffusion à plus basse température afin de déterminer à partir d'où exactement D' devenait constant. Mais la diffusion intergranulaire peut alors prendre des proportions gênantes. A nos températures de travail (jusqu'à 200°), nous avons pu nous en abstraire (fig. 60). On voit sur cette photo les précipités de β ancrant les joints de grain de l'alliage et les gros grains d'aluminium. La distance de pénétration du magnésium est inférieure à la taille d'un grain et c'est donc bien la seule diffusion en volume qui a été mesurée. En outre, à basse température, la durée des recuits est prohibitive même sous irradiation et le collage des couples très difficile.

B - Calcul de $D'-D$ dans le système Al-Mg :

- Taux de production des lacunes extrinsèques -

Plutôt que de calculer la concentration en lacunes dues à l'irradiation à partir de données théoriques mal connues [46], il est préférable de la déduire de travaux expérimentaux.

En irradiant de l'aluminium à $4,5^\circ\text{K}$ (pour éviter la migration des défauts) avec de fortes doses de neutrons rapides ($1,5 \cdot 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$), BURGER et coll. [47] ont étudié la vitesse de variation de la résistivité en fonction de l'accroissement de la résistivité (fig. 62 bis). C'est-à-dire qu'ils ont porté les différentes valeurs de la pente de la fonction $\Delta\rho = f(t)$ en fonction de $\Delta\rho$. Nous pouvons utiliser leurs résultats en spécifiant bien que c'est au temps $t = 0$ (tout premiers neutrons) car à nos températures de travail, les défauts migrent et s'annihilent. En sachant enfin que la création de un pour cent de paires de FRENKEL entraîne une variation de la résistivité : $\Delta\rho = 6,8 \mu\Omega \text{ cm} \%$ [48], on obtient la production de défauts pour notre flux :

$$K = 7 \cdot 10^{-8}/s$$

- Concentration en lacunes à l'équilibre thermique [40 et 49] -

La concentration en lacunes thermiques v_0 dans un alliage de structure cfc dilué dont la teneur en soluté est c et s'il n'y a pas de liaison soluté-soluté, est :

$$v_0 = \exp - \left(\frac{\Delta G_f}{kT} \right) \times \left[1 - 12c + 12c \exp \left(\frac{\Delta G_l}{kT} \right) \right]$$

avec ΔG_f : enthalpie libre de formation d'une lacune dans le métal, ici : 0,76 eV = 17550 cal/mole [50], [51].

ΔG_l : énergie de liaison lacune-soluté, dans ce cas : 0,18 eV = 4200 cal/mole [52].

On a vu (ch. 4, § 1) que cette formule n'est pas applicable à un alliage à 10 % de soluté. C'est pourquoi il faut se replacer dans le cas des faibles concentrations (méthode de HALL) et donner à c une valeur inférieure à 1 %.

On obtient :

$$v_0 \simeq 3 \cdot 10^{-6} \quad \text{à } 350^\circ$$

$$v_0 \simeq 5 \cdot 10^{-8} \quad \text{à } 180^\circ$$

- Taux de disparition des lacunes extrinsèques -

On a vu (relation 5) que :

$$K_v = \alpha_v \nu_v \lambda^2$$

$$= \alpha_v \lambda^2 \nu \exp - \left(\frac{\Delta G_m}{kT} \right)$$

avec $\lambda^2 \simeq 10^{-15} \text{ cm}^2$

$$\Delta G_m = 0,54 \text{ eV} = 12420 \text{ cal/mole [53]}$$

$$\nu = 10^{13}/s$$

Le plus délicat est d'évaluer α . DIENES et DAMASK reconnaissent qu'il y a "a wide latitude in estimating α ". Ils choisissent $10^{10}/\text{cm}^2$ pour leurs calculs tout en reconnaissant qu'ils auraient aussi bien pu prendre 10^5 (dans le laiton α).

Le tableau suivant donne les différentes valeurs que peut prendre K_v à 350° et à 180° .

α / cm^2	$K_v \quad 350^\circ$	$K_v \quad 180^\circ$
10^5	$5 \cdot 10^{-2}/s$	$10^{-3}/s$
10^6	0,5	10^{-2}
10^7	5	0,1
10^8	50	1
10^9	$5 \cdot 10^2$	10
10^{10}	$5 \cdot 10^3$	10^2

Il faut cependant choisir une valeur. Pour que l'expression (9) ait une valeur cohérente avec les droites de la figure 56 et pour que v soit supérieur à v_0 aux basses températures, on voit qu'une valeur moyenne de 10^7 pour α convient.

On obtient :

$$v \simeq 10^{-8} \quad \text{à } 350^\circ$$

$$v \simeq 7 \cdot 10^{-7} \quad \text{à } 180^\circ$$

$$\text{et } D' - D \simeq 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

C - Discussion.

Les évaluations numériques montrent que la proportion en lacunes extrinsèques par rapport aux lacunes "thermiques" est négligeable à haute température et doit apporter une contribution certaine vers 200° .

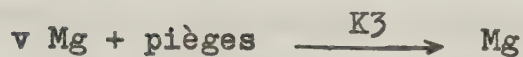
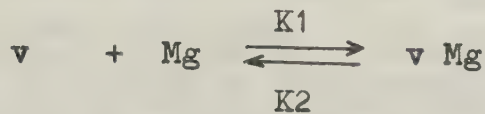
Cependant, on s'aperçoit, d'après la figure 56, que la différence $D' - D$ n'est pas constante et varie en fonction de la température. Ainsi :

$$\begin{array}{lcl} & D' - D & \\ 300^\circ & \simeq & 3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s} \\ 250^\circ & \simeq & 0,4 \cdot 10^{-12} \\ 180^\circ & \simeq & 0,01 \cdot 10^{-12} \end{array}$$

Ceci est lié aux hypothèses simplificatrices que nous avons faites.

Tout d'abord, comme DIENES et DAMASK nous avons négligé que les lacunes peuvent s'éliminer par l'intermédiaire des complexes

(ch. 4, § 1) selon les réactions :



L'élimination des lacunes suivant ce schéma implique qu'un atome de soluté suit la lacune au cours de sa migration. Celle-ci s'en trouve ralentie, car pour aller dans une direction donnée sans rompre sa liaison avec l'atome soluté, la lacune doit faire le tour de ce dernier pour avancer d'une distance réticulaire. Les lacunes voient donc leur durée de vie augmentée.

Si v représente maintenant la somme des lacunes libres et liées : en régime permanent

$$\frac{dv}{dt} = K - v (K_v + K_3) = 0$$

$$v = \frac{K}{K_v + K_3}$$

K_v s'exprime simplement comme : $\propto v_v \lambda^2$

Il n'en va pas de même de K_3 qui dépend de K_1 , de K_2 , c'est-à-dire de la teneur en magnésium et de l'énergie de liaison lacune-soluté et des fréquences d'échange lacune-atome de solvant, lacune-atome de soluté. Ceci a été montré par DIENES et DAMASK au moyen de calcul analogique dans un autre article [48] et par HORAK [54] par résistivité sur des alliages Al-Zn irradiés aux neutrons rapides.

Ensuite, il a été posé que la densité en puits α était constante. VAVILOV et coll. [46] ont montré que cette concentration variait avec la température et le temps (donc avec la dose intégrée) dans le cas du silicium dopé au lithium et irradié aux électrons ($\phi = 10^{15} - 10^{16}$ électrons/cm²). Le lithium se rassemble dans les boucles de dislocations induites par l'élimination des lacunes en excès.

Enfin, nous avons supposé que toutes les lacunes en excès s'éliminaient sur des pièges. Pour expliquer la variation observée de $D' - D$ avec T on peut également examiner les deux autres modes d'annihilation des défauts proposés par DIENES et DAMASK.

3.3. Les lacunes s'éliminent seulement par recombinaison avec les interstitiels. (Fig. 63 et 64).

Il y a autant de lacunes que d'interstitiels produits en régime permanent :

$$\frac{dv}{dt} = K - \nu_i v = 0 \quad (10)$$

$$\frac{di}{dt} = K - \nu_i v = 0 \quad (11)$$

avec la réaction du deuxième ordre $v + i \longrightarrow 0$ et en supposant que les interstitiels migrent beaucoup plus vite que les lacunes.

$$v = i = \left(\frac{K}{\nu_i} \right)^{1/2} \quad (12)$$

Tous calculs faits, on en déduit :

$$D'_v = \left(\frac{K}{A_2^i} \right)^{1/2} \lambda^2 A_2^v \exp - \frac{(E_m^v - \frac{1}{2} E_m^i)}{kT} + D_v \quad (13)$$

$$\text{et } D'_i = K^{\frac{1}{2}} (A_2^i)^{\frac{1}{2}} \lambda^2 \exp\left(-\frac{\frac{1}{2} E_m^i}{kT}\right) + D_i \quad (14)$$

E_m étant l'énergie de migration du défaut en question et A_2 une constante qui est définie (pour les lacunes par exemple) comme :

$A_2^v = A \quad \vee \quad \exp \frac{S_m^v}{k}$ (terme pré-exponentiel du coefficient de diffusion).

S_m^v étant le terme d'entropie de vibration (que nous avons toujours négligé).

Avec D_i toujours égal à zéro et D_v devenant négligeable aux basses températures : $D' = D'_v + D'_i$ est la somme de deux exponentielles. On note que le taux de production des défauts est proportionnel à la racine carrée du flux.

Si maintenant on tient compte des lacunes thermiques, l'équation (10) s'écrit :

$$\frac{dv}{dt} = K - \vee_i (v + v_0) i = 0 \quad (15)$$

Ce nouveau facteur va avoir pour effet de faire "chuter" les courbes D'_i et $D'_v - D_v$ dans la région des plus hautes températures. Leur allure exacte est donnée en pointillés.

3.4. Les lacunes s'éliminent à la fois par migration sur des puits et par recombinaison avec les interstitiels (fig.65).

En régime permanent, on peut écrire avec le système de réactions :

$$v + i \longrightarrow 0$$

$$v + \text{pièges} \xrightarrow{K_v} 0$$

$$i + \text{pièges} \xrightarrow{K_i} 0$$

$$\frac{dv}{dt} = K - K_v v - \nu_i (v + v_0) i = 0 \quad (16)$$

$$\frac{di}{dt} = K - K_i i - \nu_i (v + v_0) i = 0 \quad (17)$$

Après de nombreuses simplifications, il vient :

$$v = -\frac{1}{2}(\alpha \lambda^2 + v_0) + \frac{1}{2} \left[(\alpha \lambda^2 + v_0)^2 + \frac{4K}{\nu_v} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

$$i = \frac{1}{2\nu_i} \left[-(\alpha \lambda^2 \nu_v + \nu_v v_0) + \left[(\alpha \lambda^2 \nu_v + \nu_v v_0)^2 + 4K\nu_v \right]^{\frac{1}{2}} \right] \quad (19)$$

D'après les équations (16) et (17) on voit que :

$$i \nu_i = v \nu_v \quad (K_v \neq K_i)$$

Comme $D'_v - D_v = v \nu_v \lambda^2$

et que $D'_i - D_i = i \nu_i \lambda^2$ puisque $D_i = 0$

on voit également que

$$\Delta_{D_v} = \Delta_{D_i} = D'_i$$

Aux basses températures, la diffusion des lacunes est dominée par $\left(\frac{K}{\nu_v}\right)^{1/2}$ (équation 18) et celle des interstitiels par $(K \nu_v)^{1/2}$ (équation 19). Aux plus hautes températures, la concentration en lacunes thermiques v_0 n'est plus négligeable et

les courbes de la figure 65 "chutent" comme celles des figures 63 et 64. Quant à la pente de D' , elle vaut $\frac{1}{2} E_m^v$

3.5. Conclusion.

Dans notre cas, $D' - D$ varie exponentiellement aux erreurs près avec $\frac{1}{T}$. Nos résultats sont donc probablement liés à l'action simultanée des deux mécanismes d'élimination précités.

A notre connaissance, personne n'a réalisé des mesures de diffusion sous irradiation sur des couples massifs. DIENES et DAMASK ont étudié la mise en ordre par irradiation dans un laiton. Un seul travail a été fait dans cet esprit. BONZEL [60] a évalué l'accélération de la diffusion sous irradiation α dans le couple Cu-Ni 63 (déposé électrolytiquement). Dans ce système, la diffusion devient indépendante de la température en dessous de 280° environ (fig. 66) et la courbe prend l'allure prévue par le premier modèle de DIENES et DAMASK car $D' - D = \text{cste}$. Cependant, l'auteur n'est pas satisfait de la valeur obtenue pour α ($10^{10}/\text{cm}^2$) et s'étonne d'un chiffre aussi fort pour du cuivre recuit. Mais il est un fait que si α est très grand, le mécanisme d'élimination sur les pièges doit devenir prépondérant. Dans notre cas, nous avons évalué $\alpha = 10^7/\text{cm}^2$.*

Quand la concentration en soluté augmente, l'analyse du mécanisme devient difficile. On peut suggérer qu'un grand nombre de lacunes est piégé sous forme de complexes avec les atomes de soluté. Si ces derniers sont petits, la lacune pourrait tourner autour et s'échanger un grand nombre de fois avec les atomes d'aluminium. Ceci est confirmé par l'effet KIRKENDALL qui est faible sous irradiation parce que D_{Al} augmente plus vite que D_{Mg} .

* FRENZEL [62] a noté une accélération sous irradiation α de l'autodiffusion du plomb de 40°C à 100°C environ.

Chapitre 5

CONCLUSION

Nous avons étudié, de 180° à 440°, le comportement d'un couple de diffusion sous conditions thermiques normales et sous irradiation par des neutrons rapides dans un appareillage construit à cet effet.

Trois phénomènes ont retenu notre attention : la variation apparente de la solubilité, la croissance des zones de diffusion et la diffusion chimique proprement dite.

On a vu que l'accroissement de la solubilité n'en était pas un au sens thermodynamique. Nos travaux nous conduisent à penser que les lacunes en excès, dues à l'irradiation, piègent les atomes de magnésium car l'énergie de liaison lacune-magnésium est forte. S'ils sont simples, ces complexes formés peuvent migrer et l'élimination des lacunes sur des pièges amène ceux-ci à s'enrichir en soluté. Plus les complexes sont importants et moins ils migrent. Ils fixent d'autres lacunes et d'autres complexes simples concourant ainsi à la formation d'amas submicroscopiques.

La croissance des zones obéit à une loi d'ARRHENIUS. Hors flux, à toute température, les largeurs des zones β et γ suivent les équations respectives :

$$\frac{1}{\sqrt{t}} = 0,30 \exp \left(- \frac{11300}{RT} \text{ cal/mole} \right) \text{ cm.s}^{-\frac{1}{2}}$$

$$\frac{1}{\sqrt{t}} = 0,20 \exp \left(- \frac{13000}{P.T} \text{ cal/mole} \right) \text{ cm.s}^{-\frac{1}{2}}$$

La croissance de la phase γ ne semble pas affectée par l'irradiation. En revanche, celle de la phase β est accélérée en dessous de 300° et suit l'équation :

$$\frac{1}{\sqrt{t}} = 0,1 \exp \left(- \frac{9500}{RT} \text{ cal/mole} \right) \text{ cm.s}^{-\frac{1}{2}}$$

Cette accélération peut s'expliquer assez bien au moyen des relations de KIDSON.

La diffusion chimique est plus aisée à suivre. Sous conditions thermiques, le coefficient de diffusion à dilution infinie en phase α obéit à toute température à la relation :

$$\widetilde{D} = 1 \exp \left(- \frac{31000 \pm 1200}{RT} \text{ cal/mole} \right) \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$$

Sous irradiation, la diffusion est accélérée en dessous de 350° environ. En phase α et à dilution infinie, D' s'exprime par l'équation :

$$\widetilde{D'} = 8.10^{-3} \exp \left(- \frac{24500 \pm 1200}{RT} \text{ cal/mole} \right) \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$$

La différence entre le coefficient de diffusion normal et celui sous irradiation est :

$$\widetilde{D'} - \widetilde{D} \approx 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Elle varie avec la température, ce qui implique que les défauts en excès s'éliminent à la fois par migration vers des puits

fixes et par recombinaison lacune - interstitiel, selon la théorie de DIENES et DAMASK.

Il ne faut toutefois pas oublier que les travaux de ces auteurs ne s'appliquent en toute rigueur qu'à l'autodiffusion et que leur extension à la diffusion chimique ne peut se faire à l'heure actuelle que d'une manière qualitative. En particulier, pour des teneurs élevées en soluté, l'élimination des lacunes se fait également par l'intermédiaire des complexes lacune - atome de soluté. En outre, la densité de pièges n'est sans doute pas fixe. Aux basses températures, les lacunes en excès peuvent former des boucles de dislocation.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. DUPUY
Thèse Paris 1967. Rapport CEA R 3439 1967.
- [2] J. PHILIBERT
Métaux, Corrosion, Industries, n° 465 p. 157,
n° 466 p. 216, n° 469 p. 325. 1964
- [3] D. CALAIS - G. MOREAU - A. VAN CRAEYNST
Rapport CEA R 2728 1964.
- [4] H.A. BETHE
Ann. Physik (1940) S. 325
- [5] G.D. ARCHARD
J. Applied Physics. 32 B 1961. 505
- [6] H. KULENKAMPF - W. SPYRA
Zeitschrift für Physik. Bd 137 1954 S 416
- [7] J.C. LAUTHIER
Thèse Paris 1967. Rapport CEA R 3275 1967
- [8] P. BREANT
Communication personnelle. Mars 1966 (CEN. Saclay)
- [9] MAC ADAMS
Transmission de la chaleur. Dunod Paris 1964
- [10] R. ALAMI et P. AGERON
Introduction au génie nucléaire. Tome III. Dunod
Paris 1958
- [11] C.H. HOGG and L.D. WEBER
ASTM Special Technical Publication n° 341. 1963. 133
- [12] R.L. RITZMAN - R. LIEBERMAN - J.F. KIRCHER and D.N. SUNDERMAN
ibid. 141
- [13] J.A. CORNET
Communication personnelle. Novembre 1965 (CEN FAR)

- [14] H. JOFFRE
Les problèmes physiques de la radioprotection.
PUF Paris 1963
- [15] F. LAVES und K. MOELLER
Z. Metallkunde. 30. 1938. 232
- [16] H. PERLITZ
Nature. 154. 1944 . 606
- [17] N.S. KURNAKOV et V.I. MIKHEEVA
Izvest. Sektora. Fiz. Khim. Anal. 13. 1940. 209
- [18] K. RIEDERER
Zeitschrift für Metallkunde. 10. 1936. 313
- [19] F. LAVES - K. LÖHBERG und P. RAHLFS
Machr. Ges. Wiss. Göttingen. Math. Phys. Kl. Neue Folge
1. 67. 1934
- [20] E.S. MAKAROV
Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 1950. 74. 5. 935
- [21] M. HANSEN
Constitution of binary alloys. Mac Graw Hill. N.Y. 1958
- [22] G.V. KIDSON
J. Nucl. Mat. 1961. 3. 21
- [23] N. MULLER
Zeitschrift für Metallkunde. 1959. nov. 652
- [24] G.V. KIDSON and G.D. MILLER
J. Nucl. Mat. 1. 12. 1964. 61
- [25] K. EICKHOFF und H. VOSSKÜHLER
Zeitschrift für Metallkunde. 44. 1953. 223
- [26] C. WAGNER in W. JOST
Diffusion in solids, liquids, gases. Academic Press.
London 1960. p. 72
- [27] C. MATANO
Jap. J. Phys. 1933. 8. 109
- [28] L. HALL
J. Chem. Phys. 1953. 21. 87

- [29] J.W.H. CLARE
Metallurgia. 1958. 52. 273
- [30] D. CALAIS
Communication personnelle. avril 1968. (CEN FAR)
- [31] A.D. SMIGELSKAS and E.O. KIRKENDALL
Trans. AIME. 1947. 171. 130
- [32] Y. ADDA et J. PHILIBERT
La diffusion dans les solides. PUF Paris 1966.
Tome I, ch. X
- [33] L.S. DARKEN
Trans. AIME. 1948. 175. 184
- [34] T. HEUMANN in ADDA-PHILIBERT
Op. cit. tome I, ch. I
- [35] C. REMY
Thèse Orsay 1968. Rapport CEA R 3573.
- [36] A.S. NOWICK
J. Appl. Phys. 1951. 22. 1182
- [37] T.S. LUNDY and J.F. MURDOCK
J. Appl. Phys. 1962. 33. 1671
- [38] P.G. SHEWMON
Trans. AIME. 1956. 206. 918
- [39] T. HEUMANN und A. KOTTMANN
Z. Metallkunde. 1953. 44. 139
- [40] A.B. LIDIARD
Phil. Mag. 5. 59. 1960. 1171
- [41] R.A. SWALIN
Thermodynamics of solids. John Wiley. N.Y. 1962. ch. X
- [42] J.A. CORNET
Communication personnelle. février 1968. (CEN FAR)
- [43] L.I. VAN TORNE
Acta Met. 16. 1968. 137

- [44] K.T. AUST - R.E. HANNEMAN - P. NIESSEN and J.H. WESTBROOK
Acta Met. 16. 1968. 291
- [45] A.C. DAMASK and G.J. DIENES
J. Appl. Physics. 29. 12. 1958. 1713
- [46] V.S. VAVILOV - I.V. SMIRNOVA and V.A. CHAPNIN
Soviet Physics. Sol. State. 4. 5. 1962. 830
- [47] J.A. BRINKMANN
J. appl. Physics. 25. 8. 1954. 961
- [48] A.C. DAMASK and G.J. DIENES
Phys. Rev. 120. 1. 1960. 99
- [49] A.C. DAMASK
Radiation damage in solids. IAEA. t. II. 1962. 3
- [50] C.J. DIENES and G.H. VINEYARD
Radiation effects in solids. Interscience Publishers
Inc. New York. 1957
- [51] G.P. SAENKO
J. Nucl. Mat. 11. 2. 1964. 220
- [52] G. BURGER - H. MEISSNER and W. SCHILLING
Phys. St. Sol. 4. 1964. 281
- [53] Y. QUÉRÉ
Défauts ponctuels dans les métaux. ch. VII.
Masson, Paris, 1967
- [54] M. LOMER
Vacancies and point defects in metals and alloys.
J.I.M. Symposium. 1957
- [55] F.J. BRADSHAW and S. PEARSON
Phil. Mag. 2. 570. 1957
- [56] C. PANSERI and T. FEDERIGHI
Phil. Mag. 3. 1223. 1958
- [57] A. VAN DEN BEUKEL
Phys. St. Sol. 23. 1967. 165
- [58] W. de SORBO and D. TURNBULL
Act. Met. 7. 1959. 83

- [59] J.A. HORAK
ANL. 7185. october 1966
- [60] H.P. BONZEL
Act. Met. 13. 1965. 1081
- [61] J.V. SHARP and A.J.E. FOREMAN
AERE. R 5786. 1968
- [62] D. FRENZEL
Zeit. für Phys. Chem. Neue Folge. 51. S 67-83. 1966

Manuscrit reçu le 11 août 1969

ANNEXE 1

Comportement de l'aluminium, du magnésium et du tungstène
sous irradiation neutronique

Tous les calculs ont été faits en posant un flux instantané de 10^{13} neutrons thermiques/cm²/sec et un temps d'irradiation de 2000 heures.

Si on irradie N_0 atomes de section efficace σ dans un flux ϕ de neutrons thermiques et si ces atomes donnent un isotope radioactif dont la constante radioactive est $\lambda = \frac{0,693}{T}$ (T étant la période de désintégration), au bout du temps t , on aura N_1 atomes radioactifs tels que :

$$\frac{d N_1 (t)}{dt} = \phi \sigma (N_0 - N_1 (t)) - \lambda N_1 (t)$$

La résolution de cette équation donne :

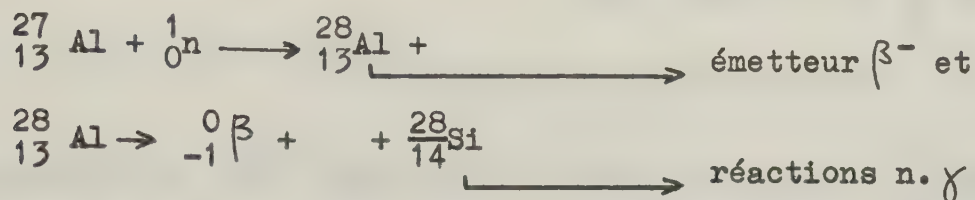
$$N_1 (t) = \frac{N_0 \phi \sigma}{\lambda + \phi \sigma} \left[1 - \exp - (\lambda + \phi \sigma) t \right]$$

On montre que, si on tient compte de la distribution en énergie des neutrons lents, il faut multiplier l'expression ci-dessus par $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$, soit :

$$N_1 (t) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\phi N_0 \sigma}{\lambda + \phi \sigma} \left[1 - \exp - (\lambda + \phi \sigma) t \right] \quad (1)$$

1 - Cas de l'aluminium.

L'aluminium 27 constitue à 100 % l'aluminium naturel. Les diverses réactions qu'il va subir en pile sont les suivantes :



Il est inutile de poursuivre la réaction car ${}^{28}_{14}\text{Si}$ a une section efficace très faible (0,08 barn) et donnera un isotope naturel qui a aussi une section faible, etc...

Comme $\sigma_{\text{Al}_{27}} = 0,25$ barn maximum et $\lambda_{\text{Al}_{28}} = 5,02 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, nous voyons que $\phi\sigma$ est négligeable devant la constante λ et nous utilisons la formule (1) sous sa forme simplifiée, soit :

$$\begin{aligned} N_{\text{Al}_{28}} &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\phi N_{\text{Al}_{27}} \sigma_{\text{Al}_{27}}}{\lambda_{\text{Al}_{28}}} (1 - \exp - t \lambda_{\text{Al}_{28}}) \quad (2) \\ &= 9,28 \cdot 10^{12} \text{ atomes/g Al naturel.} \end{aligned}$$

Le nombre de désintégrations par seconde sera λN , soit une activité en curie (1 curie = $3,7 \cdot 10^{10}$ désintégration/sec) :

$$I = 1,26 \text{ par g d'aluminium.}$$

Activité γ : Nous pouvons négliger l'absorption dans l'air et dans l'aluminium. En effet, le coefficient d'absorption linéaire dans l'air pour les photons de 1,78 MeV émis par ${}^{28}\text{Al}$ est d'après JOFFRE [14] : $\mu = 3,12 \cdot 10^{-5}/\text{cm}$. Comme, toujours, d'après [14], une activité de un curie pour des photons de 1,78 MeV correspond à une énergie de 0,8 roentgen/h à 1 mètre, l'activité

sera : 1,1 roentgen/h à 1 mètre. Le pouvoir d'arrêt des tissus par rapport à l'air est $1,08 \pm 0,02$ pour les photons d'énergie comprise entre 0,01 MeV et 10 MeV ; c'est-à-dire que l'intensité EBR* de l'irradiation dans des tissus mous de l'organisme pour les γ de 1,78 MeV sera :

$$I = 1,19 \text{ rem/h à 1 mètre.}$$

Activité β : Quant aux électrons émis par ^{28}Al , si on néglige également l'absorption dans l'air et dans l'aluminium, le flux par seconde et par cm^2 de la surface d'une sphère de 100 cm de rayon ayant la source radioactive en son centre est :

$$\phi = 3,65 \cdot 10^5 / \text{cm}^2 \text{s}$$

Comme toujours d'après [14], il faut 8,5 électrons/ $\text{cm}^2 \text{s}$ d'énergie 1,87 MeV (qui est l'énergie des β émis par ^{28}Al) pour que l'intensité EBR à un mètre soit de 1 mrem/h, on voit que cette intensité est :

$$I = 4,3 \cdot 10^4 \text{ mrem/h par g d'Al à 1 mètre.}$$

L'influence des β^- est considérablement plus importante que celle des γ . Nous ne nous intéresserons donc qu'aux électrons. L'intensité de dose permise étant de 2,5 mrem/h à un mètre, il faudra laisser "refroidir" pendant un temps t tel que :

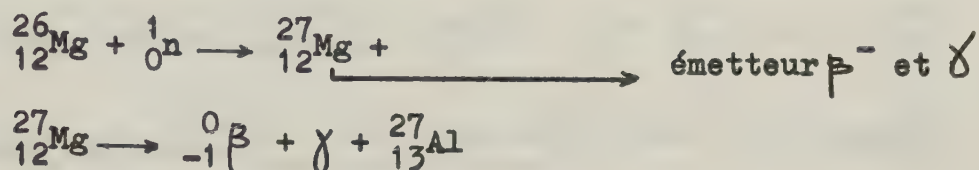
$$\frac{2,5}{4,3 \cdot 10^4} = \exp - t \lambda^{28}\text{Al} \text{ soit une heure.}$$

Remarque : Nous avons volontairement pris une grande masse d'aluminium à défourner (1000 g) afin de garder une bonne marge de sécurité.

* Efficacité Biologique Relative

2 - Cas du magnésium.

La réaction donnée par les tables est celle de $^{26}_{12}\text{Mg}$ (11,17% du magnésium naturel).

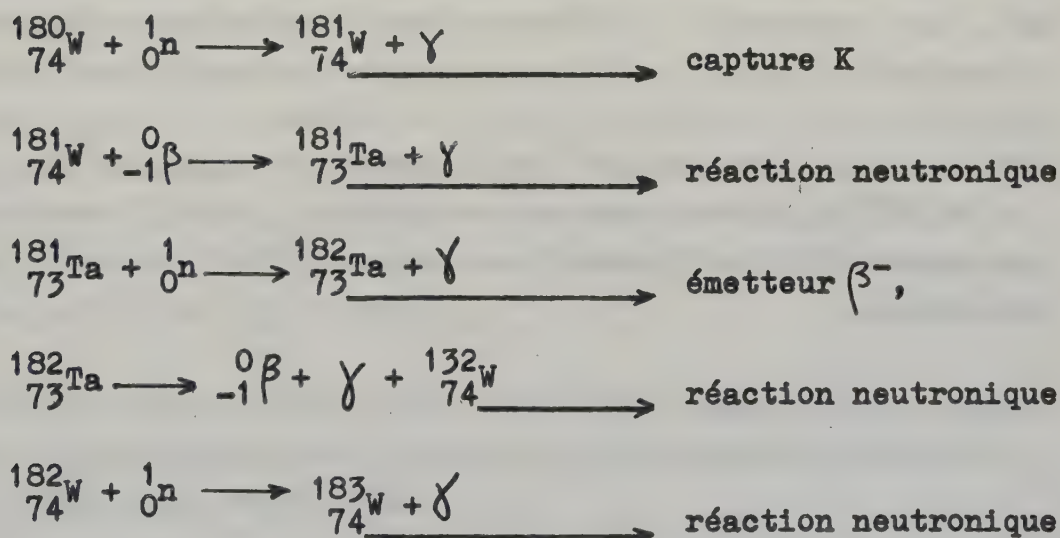


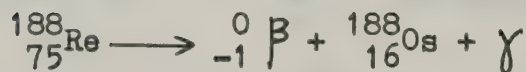
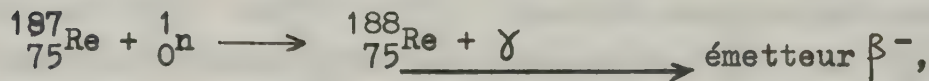
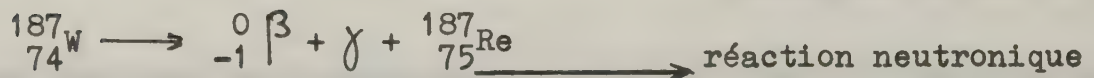
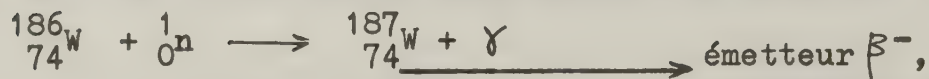
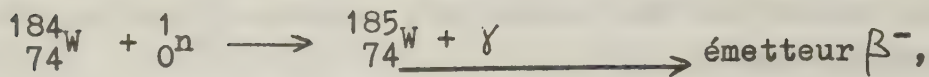
ce qui nous ramène au cas précédent. Il faut cependant noter que $^{26}_{12}\text{Mg}$ a une section efficace très faible (0,03 barn).

3 - Cas du tungstène.

Le tungstène a trois isotopes qui subissent une réaction avec les neutrons thermiques. Ce sont $^{180}_{74}\text{W}$, $^{184}_{74}\text{W}$, $^{186}_{74}\text{W}$. Les deux autres $^{182}_{74}\text{W}$ et $^{183}_{74}\text{W}$ ne donnent pas directement d'isotope radioactif mais ils se transforment en $^{184}_{74}\text{W}$.

Les diverses réactions qui vont se produire sont les suivantes :





Le tableau n° 2 donne les énergies des radiations émises en MeV. Les énergies β^{-} indiquées sont les énergies moyennes, c'est-à-dire environ 40 % des énergies maximales des électrons.

Après calcul, il apparaît que la masse de tungstène des grilles (6.10^{-4} g) présentera une activité γ de 1,5 mrem/h et une activité β^{-} de 3 mrem/h au maximum. Tout cela est donc négligeable.

ANNEXE 2

Nous avons noté au chapitre 4 que la production des lacunes extrinsèques obéit à l'équation :

$$\frac{dv}{dt} = K - K_v v$$

La solution de cette équation est du type :

$$v = \frac{K}{K_v} (1 - \exp - tK_v)$$

Pour que v soit indépendant du temps, il faut que l'exponentielle soit pratiquement nulle. On prend comme temps caractéristique de mise en équilibre le temps $t = \frac{1}{K_v}$.

Cette valeur de t est appelée période d'établissement ("buildup time") et est désignée par τ .

Ce temps est très court. Pour des valeurs moyennes de α , il est de l'ordre de la seconde ; ce qui est infime devant le temps mis par un atome pour migrer d'un précipité à un autre.

En désignant par X^2 le carré de la demi-distance entre précipités on voit, par la relation simple $X^2 = 2 \widetilde{D}t$ qu'il faudra à peu près 110 heures à un atome pour parcourir cette distance à 350° et 80 heures à 250° (à cette température D est plus petit mais les précipités sont plus rapprochés).

Dans le cas de l'élimination des défauts par migration et recombinaison, la production des lacunes et celle des interstitiels obéit aux équations respectives :

$$\frac{dv}{dt} = K - K_v v - \nu_1 (v + v_0) \quad 1$$

$$\frac{di}{dt} = K - K_1 i - \nu_1 (v + v_0) \quad 1$$

Ces équations n'admettent pas de solution dépendant du temps. Après diverses suppositions, DIENES et DAMASK donnent comme valeur approchée du temps d'établissement :

$$\tau = \left(\frac{1}{K \nu_v} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Cette relation, selon SHARP et FOREMAN [61] est raisonnable à basse température et pour de petites valeurs de α . Ils proposent :

$$\tau = \frac{1}{\alpha \nu_v \lambda^2 + (K \nu_v)^{\frac{1}{2}}}$$

En raffinant les calculs et en les adaptant aux caractéristiques de l'expérience, les mêmes auteurs arrivent à montrer que dans les pires conditions, τ peut atteindre dix heures. C'est-à-dire que l'erreur sur le temps d'irradiation (régime permanent) atteint en moyenne 3 % dans nos expériences (au plus deux arrêts de pile au cours d'un traitement d'un mois).

Manuscrit reçu le 11 août 1969

TABLÉAU 1

Corrections théoriques avec $\frac{\mu}{\rho}$ Mg dans Mg = 438
 et $\frac{\mu}{\rho}$ Mg dans Al = 680

Co %	Co' %	$\frac{f(X)_{all}}{f(X)_{m. pur}}$	Co %
10	10,39	0,9126	9,47
20	20,70	0,9215	19,07
30	30,96	0,9308	28,81
40	40,98	0,9402	38,53
50	51,07	0,9494	48,48
60	61,09	0,9592	58,60
70	70,92	0,9690	68,72
80	80,71	0,9794	79,05
90	90,41	0,9895	89,45

TABLEAU n° 2
Transmutations primaires par neutrons.

Noyaux pères		Réaction	Noyaux radioactifs	
Identité	Abondance % at	Section eff.d'ac- tivation des neu- trons thermi. (barns)	Identité	Période Radiations et énergies (MeV)
$^{180}_{74}\text{W}$	0,14	10 ± 10	$^{181}_{74}\text{W}$	120 j Capture K γ : 0,03 - 0,60 - 0,80
$^{181}_{73}\text{Ta}$		19 ± 7	$^{182}_{73}\text{Ta}$	115 j $^{0}_{-1}\beta$: 0,53 γ { 0,15 (13 %) 0,23 (28 %) 1,15 (105 %)
$^{184}_{74}\text{W}$	30,64	$2,1 \pm 0,6$	$^{185}_{74}\text{W}$	74 j $^{0}_{-1}\beta$: 0,43 γ : 0,13
$^{185}_{75}\text{Re}$		100 ± 20	$^{186}_{75}\text{Re}$	90 h $^{0}_{-1}\beta$: 1,07 - 0,93 Capture K γ { 0,12 (0,6 %) 0,14 (10 %) ; 0,63 (0,02 %) 0,77 (0,02 %)
$^{186}_{74}\text{W}$	28,41	34 ± 7	$^{187}_{74}\text{W}$	24 h $^{0}_{-1}\beta$: 1,33 - 0,63 γ { 0,14 (10 %) ; 0,62 (10 %) 0,24 (2 %) ; 0,69 (40 %) 0,51 (32 %) ; 0,83 (7 %)

TABLEAU n° 3

Croissance des zones en fonction du temps et de la température hors flux.

Tem- pératures	400°	390°	385°	350°	350°	350°	350°	350°	350°	346°	306°	306°	258°	258°	218°	204°	204°	178°
$\frac{1}{T} \times 10^3$	1,48	1,51	1,52	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,61	1,72	1,72	1,88	1,88	2,04	2,10	2,10	2,22
Temps (heures)	480	168	214	221	253	700	1042	1248	2811	1030	409	795	1392	766	1497	2324	1892	2148
$\sqrt{t}$	21,91	12,96	14,63	14,87	15,90	26,46	32,28	35,32	53,02	32,09	20,22	28,19	37,31	27,68	38,69	48,20	43,50	46,34
β microns	815	454	470	340	365	580	690	755	1140	672	259	318	498	114	185	200	126	109
ε	-	-	8,5	7	8	12	10	7	10	17	6	8	10	5	7	8	-	-
γ	252	113	117	49	75	78	100	122	165	103	27	53	74	18	24	30	6	6,3

TABLEAU n° 4

Coefficients de diffusion chimique en phase α .

C at %	441°	400°	375°	352°	292°	250°
0 (Hall)	$2,3 \cdot 10^{-10}$	$8,4 \cdot 10^{-11}$	$3,4 \cdot 10^{-11}$	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$9,9 \cdot 10^{-13}$	$1,08 \cdot 10^{-13}$
1	2,5	8,8	3,5	1,45	10^{-12}	$2,2 \cdot 10^{-14}$
2	2,6	9	3,7	1,5	10^{-12}	
3	2,8	9,4	3,8	1,55	1,02	
4	3	9,9	4	1,6	1,05	
5	3,2	10^{-10}	4,2	1,7		
6	3,5	$1,1 \cdot 10^{-10}$	4,4	1,75		
7	3,7	1,12	4,5	1,8		
8	4	1,18	4,7	1,85		
9	4,2	1,20	4,9	1,9		
10	4,5	1,28	5	2		
11	4,9	1,30	5,3	2,1		
12	5,2	1,40	5,4	2,2		
13	5,6	1,42	5,8	2,25		
14	5,9	1,5	6	2,30		
15	6,4	1,55				
16	6,8					
17	7,2					
C relatif=1 Co (Hall)	9	1,32	6,4			
Wagner	3,35	6,5	2,35	1,25		

TABLEAU 5

Points de fusion et rayons atomiques

	$T_F \text{ } ^\circ K$	$R \text{ } \text{\AA}$
Al	932	1,43
Mg	923	1,60

Autodiffusion

Métal	Q (Kcal/mole)	D_0 (cm^2/s)	Références
Al	33	0,45	36
	34	1,71	37
Mg II	32,2	1	
Mg $\perp$	32,5	1,5	38

Coefficients de diffusion intrinsèques [39]

Système	$t \text{ } ^\circ C$	% at	$D \text{ cm}^2/\text{s}$
Al-Mg δ	425	51 Mg	$D_{Mg} = 3.10^{-9}$ $D_{Al} = 1,7.10^{-9}$

TABLEAU n° 6

Solubilité dans le diagramme Al-Mg

Solubilités de Mg dans Al										Solubilités de Al dans Mg									
Inactif					Actif					Inactif					Actif				
Tem- pérature	So pds %	So at %	durée heures	So pds %	So at %	durée	flux intégré	So pds %	So at %	So pds %	So at %	durée	flux intégré	So pds %	So at %	durée	flux intégré	So pds %	So at %
200				4,10	4,50	1161	310 ¹⁹			3	2,7	1161	310 ¹⁹						
250	4,20	4,8	1500							4,5	4,1	758	10 ¹⁹						
258								4,60	4,20	6,40	5,80	758	10 ¹⁹						
270				5	6,5	756	710 ¹⁸												
292	5,60	6,2	1995																
300	6,40	7,2	1109	6,70	7,4	748	10 ¹⁹	7	6,4			1109	10 ¹⁹	9	8,10	748	10 ¹⁹		
350	8	9,4	1582	10	11	729	210 ¹⁹	9,2	8,4			1582							
400	13,1	14,3	834					11,6	10,6	12,8	11,3	834	10 ¹⁹						
420								12	11			507							
440	14,8	16,2	608	17,8	19,4	758	10 ¹⁹			13,7	12,5	758	10 ¹⁹						

TABLEAU n° 7

Croissance des zones en fonction du temps et de la température sous irradiation.

Tem- pérature	400°	350°	300°	250°	250°	200°	200°	180°
$\frac{1}{T} \times 10^3$	1,48	1,60	1,74	1,91	1,91	2,11	2,11	2,21
temps (heures)	758	425	425	1532	758	757	1532	741
$\sqrt{t}$	27,53	20,62	20,62	39,14	27,53	27,51	39,14	27,22
β (microns)	12,60	443	244	256	172	146	90	42
ξ	-	10	8	8	6	6	-	-
γ	269	67	25	18	13	10,5	6	-
flux intégré	$1,6 \cdot 10^{18}$	$0,9 \cdot 10^{18}$	$0,9 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{19}$	10^{19}	$9 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{18}$	10^{19}

TABLEAU n° 8

Coefficients de diffusion chimique en phase α sous irradiation.

C at %	440°	400°	350°	300° biphasé	300° monophasé	250°	180°
$\frac{C}{C_0}$ (Hall)	$2,7 \cdot 10^{-10}$	$9,7 \cdot 10^{-11}$	$2,2 \cdot 10^{-11}$	$2,8 \cdot 10^{-12}$	$4,05 \cdot 10^{-12}$	$3,8 \cdot 10^{-13}$	$1,4 \cdot 10^{-14}$
1	3	10^{-10}	2,3	2,8	3,7	4	1,6
2	3	1,1	2,3	2,9	3,7	4,1	1,7
3	3,1	1,1	2,4	2,9	3,7	4,5	1,8
4	3,2	1,2	2,5	3	3,6	4,8	
5	3,3	1,3	2,5	3	3,6	5	
6	3,4	1,3	2,6				
7	3,5	1,4	2,7				
8	3,6	1,4	2,8				
9	3,7	1,4	2,8				
10	3,8	1,5	2,9				
11	4	1,6	3				
12	4	1,7	3				
13	4,1	1,7	3,1				
14	4,3						
15	4,4						
$\frac{C}{C_0} = 1$ (Hall)	$2,5 \cdot 10^{-9}$	6,8	3,1			$3,2 \cdot 10^{-12}$	
Wagner	4,2	1	2,3	2,5 par excès		$3,2 \cdot 10^{-13}$	

* Ces valeurs n'ont pas été utilisées par la suite puisque leur obtention a nécessité des hypothèses très simplificatrices.

TABIEAU n° 9

Modes d'association des atomes et leurs variations
en fonction de la concentration (pour 200 atomes)

Configuration	C = 1%	5 %	10 %	20 %	50 %
Atomes isolés	1,77	5,43	5,6	2,75	$2,5 \cdot 10^{-2}$
Paires isolées	0,10	1,2	1,8	0,9	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Triangles	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$
Tétraèdres losanges	$4,6 \cdot 10^{-6}$	10^{-3}	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-7}$
Triplets ≠ triangles	$6,6 \cdot 10^{-3}$	0,31	0,66	0,32	$6,3 \cdot 10^{-5}$
Quadruplets ≠ tétraèdres	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	0,16	$7,7 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$
Nombre réel de liaisons	0,12	3	12	48	300
Nombre de liaisons comptées	0,11	2	3,8	1,84	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Nombre réel d'atomes de Mg	2	10	20	40	100
Nombre d'atomes de Mg comptés	1,99	9,6	12,05	6	0,03

fig.1
Diagramme Al.Mg.
d'après SMITHELLS

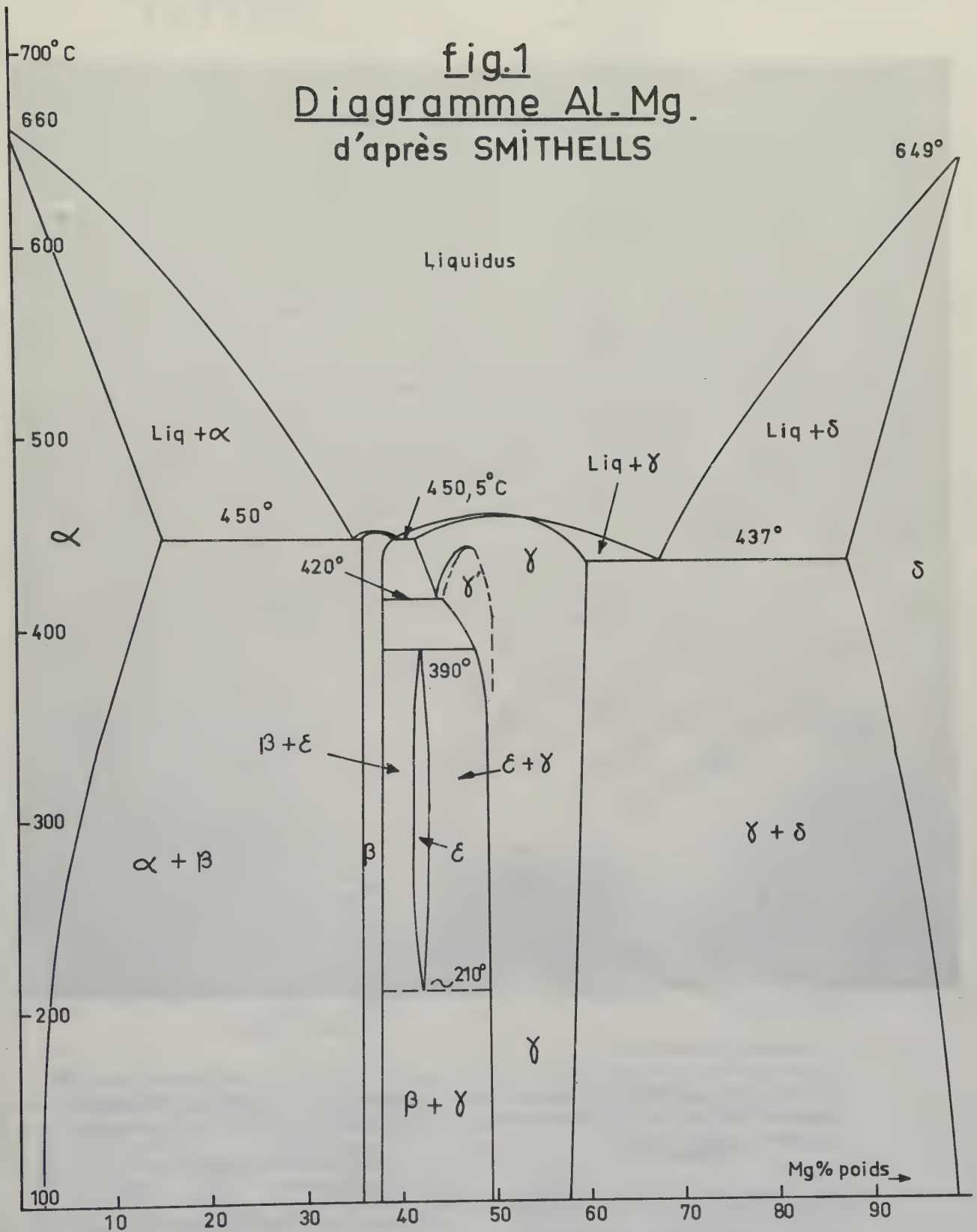
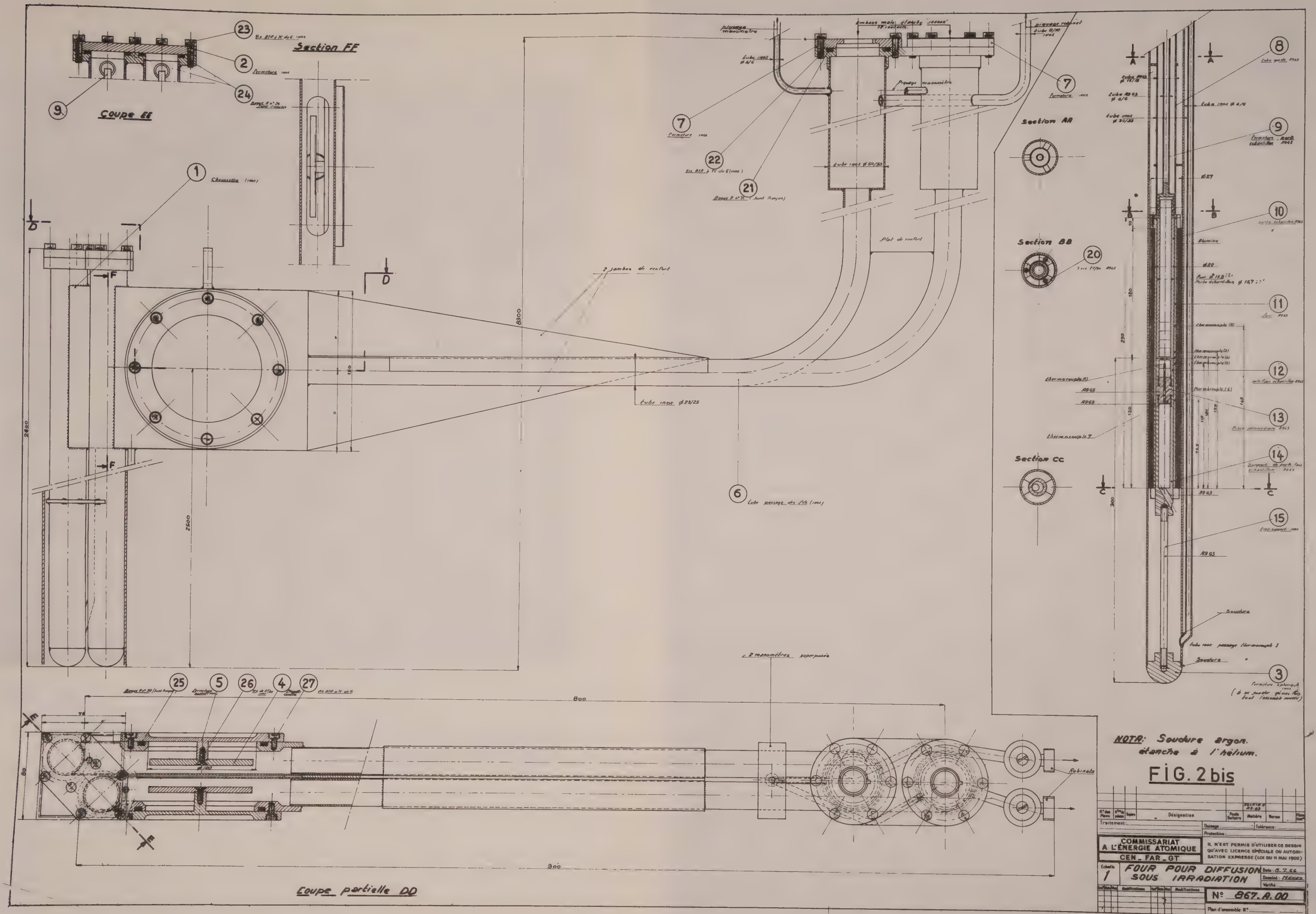




Fig. 2. Dispositif d'irradiation.

La boucle est au premier plan. On voit sur la gauche trois des quatre barres de contrôle (la quatrième est cachée par la commande de la chambre à fission). Les deux ensembles sont indépendants (avec une fermeture commune) et tiennent dans la même boîte à eau.



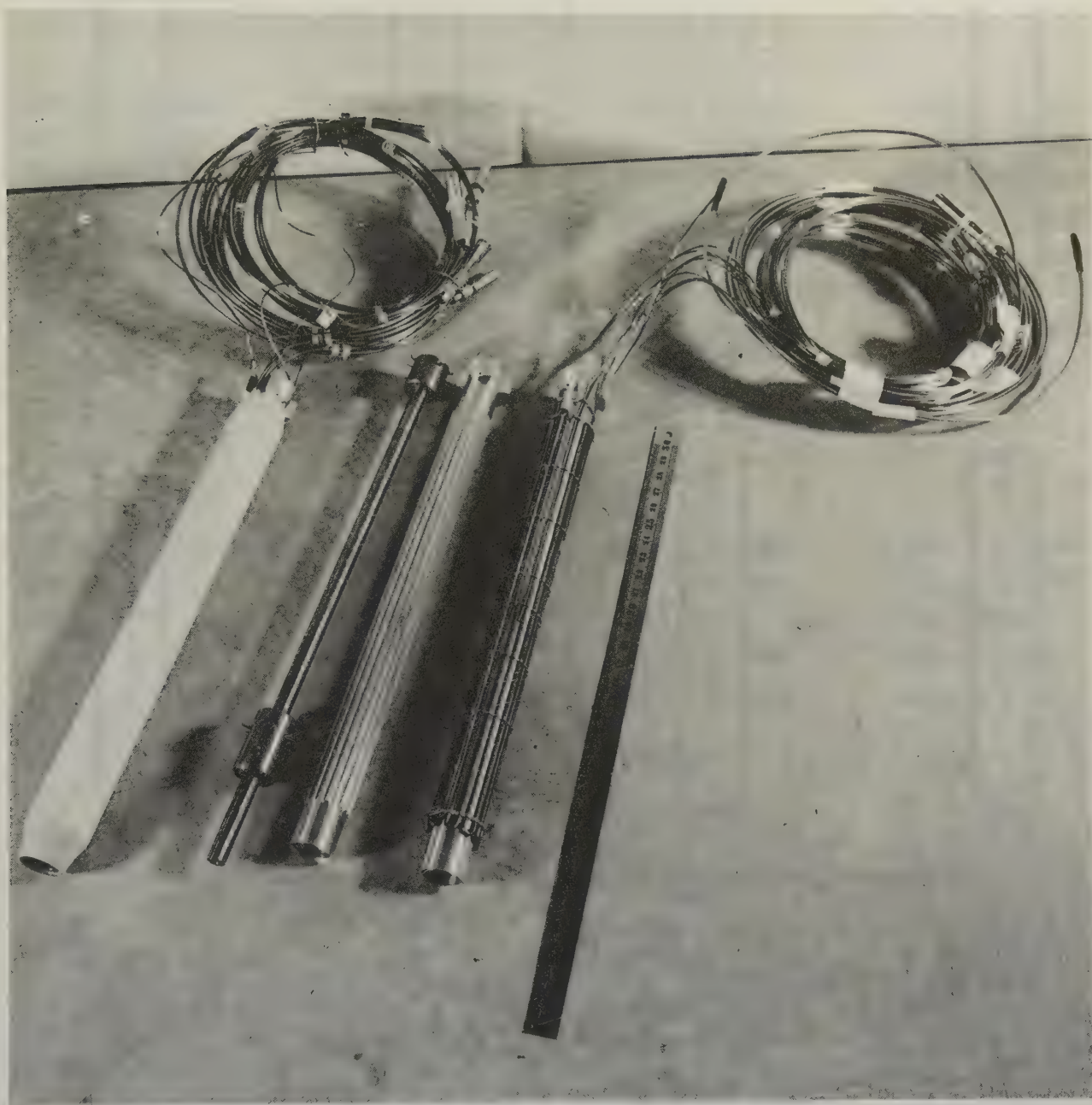


Fig. 3 - Fours.

On voit au centre le four avec ses rainures pour recevoir les fils, à côté un support pour leur donner une première forme. Ceux-ci sont ensuite plaqués et retenus par des fils de fer (image de droite) avec les thermocouples qui viennent se loger dans leurs encoches. Après sablage de l'ensemble, on projète une couche de nickel - chrome pour faciliter l'adhérence de l'alumine. On peut alors enlever les fils de retenue. Le four shoopé et rectifié est vu à gauche.

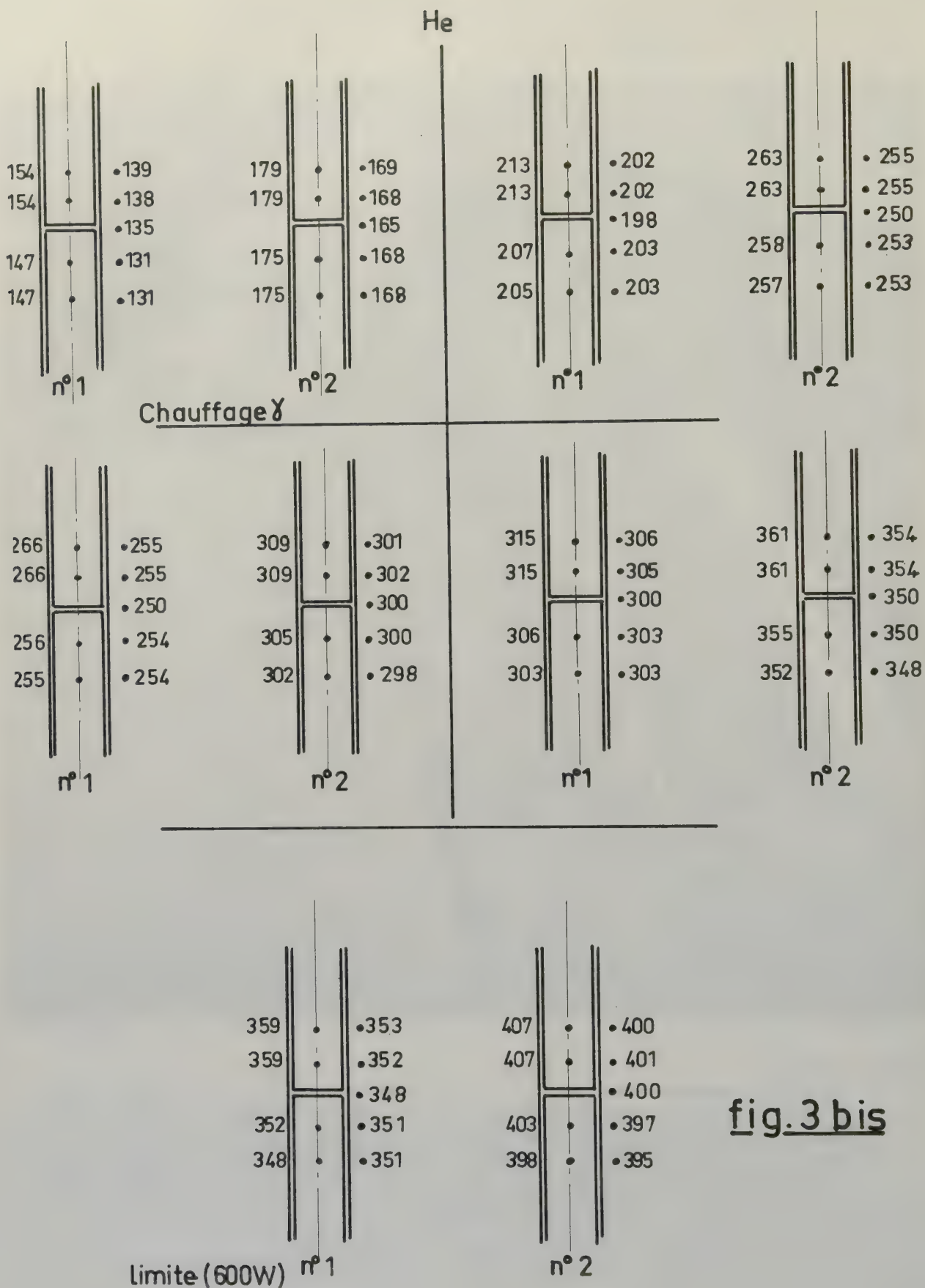


fig.3 bis

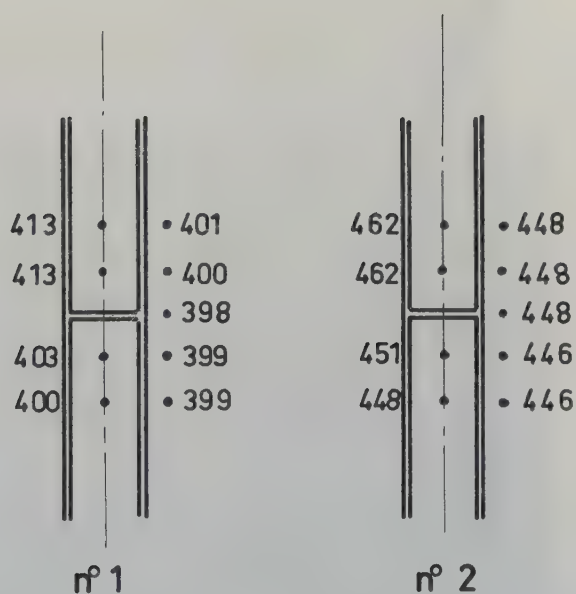
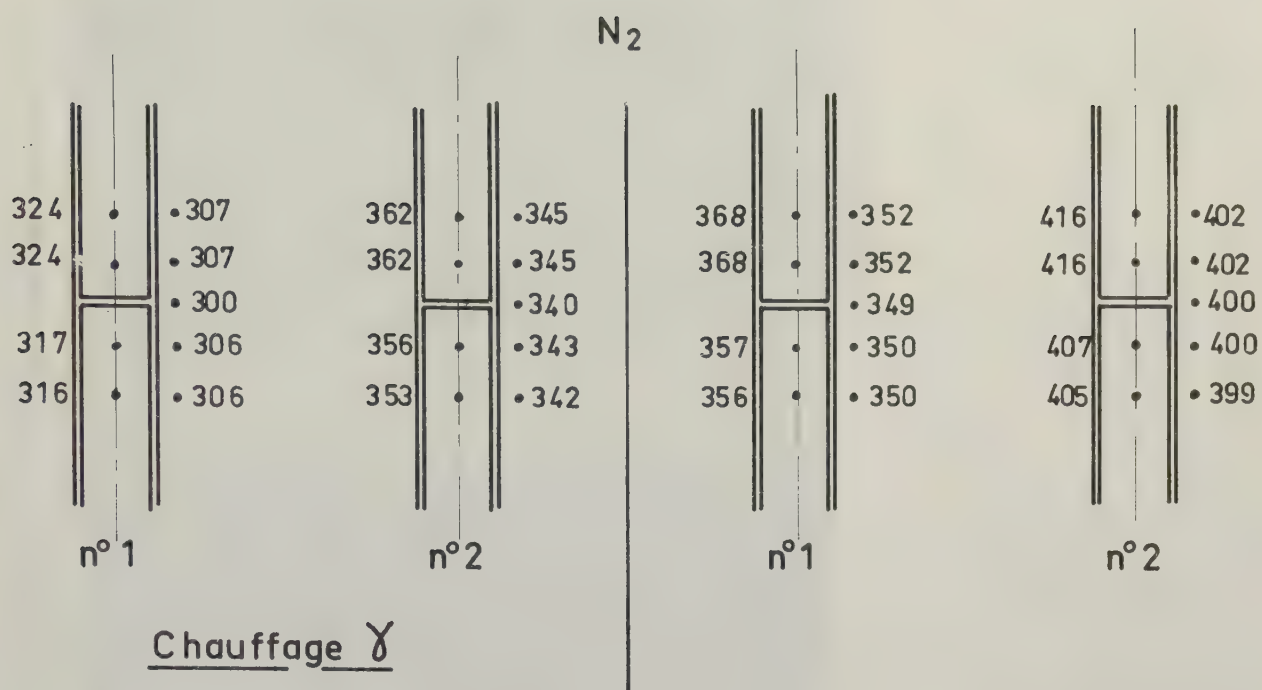


fig. 3bis

Al-Mg
350°
700h.

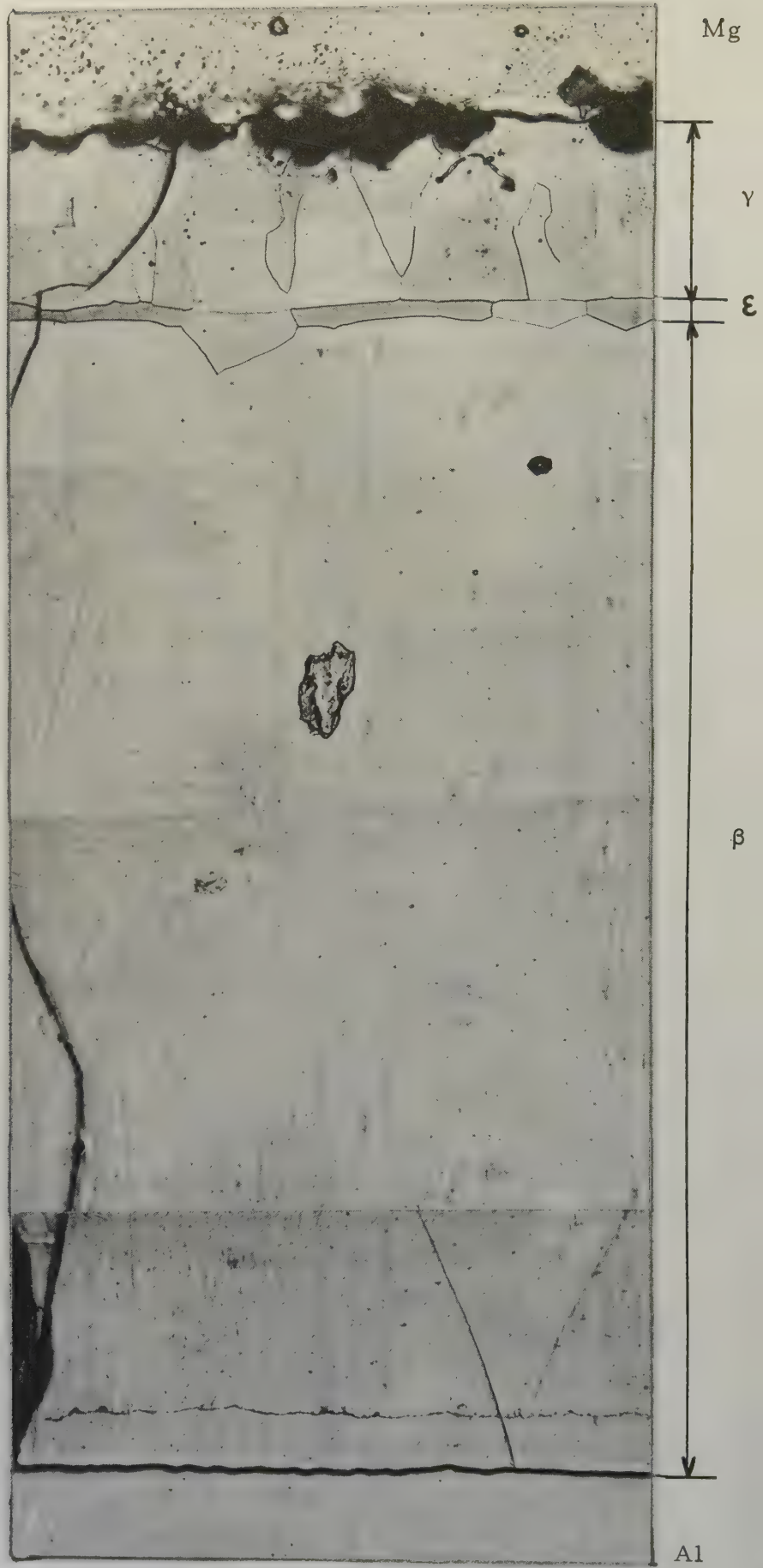
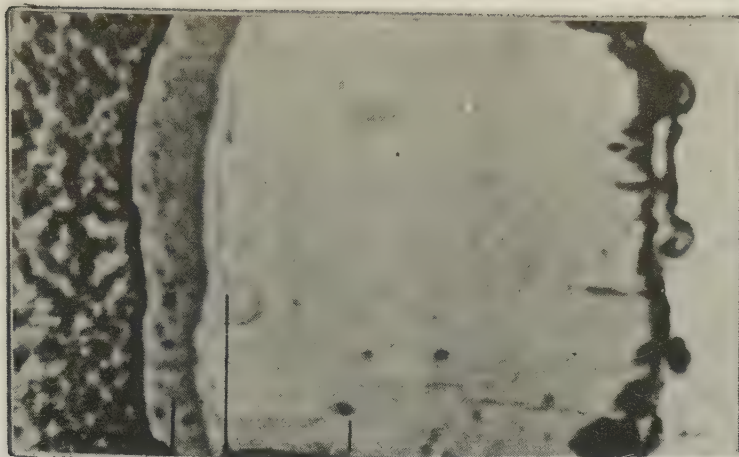


Fig. 4

Côté Mg



11091

Côté Al

Fig. 5

Couple Al-Mg

258°

766 h

19 μ



11745

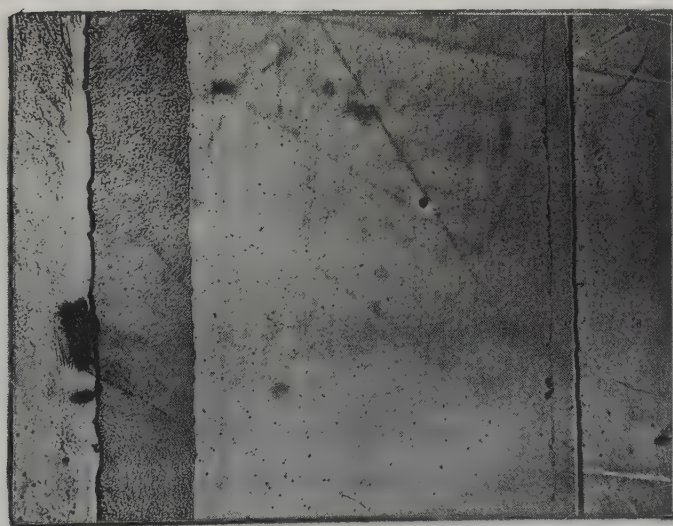
Fig. 6

Vue partielle
du couple Al-Mg

400° 480 h

Mise en évidence
de la structure
colonnaire des phases

42 μ



11827

Fig. 7

Couple Al-Mg

390°

168 h

84 μ

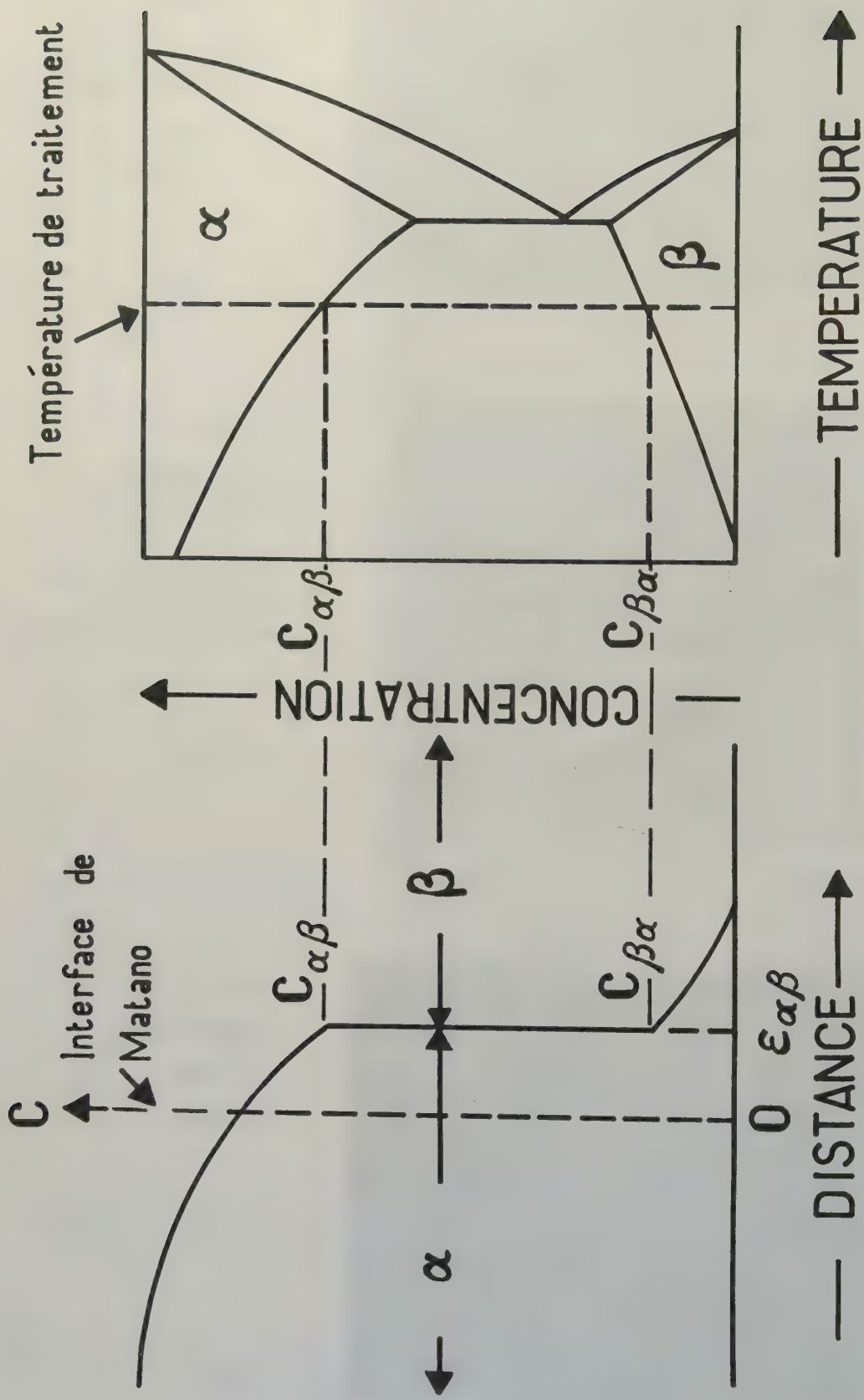


FIG. 8 Relation entre le diagramme d'équilibre et la courbe concentration-pénétration pour la diffusion dans un système binaire biphasé (Kidson)

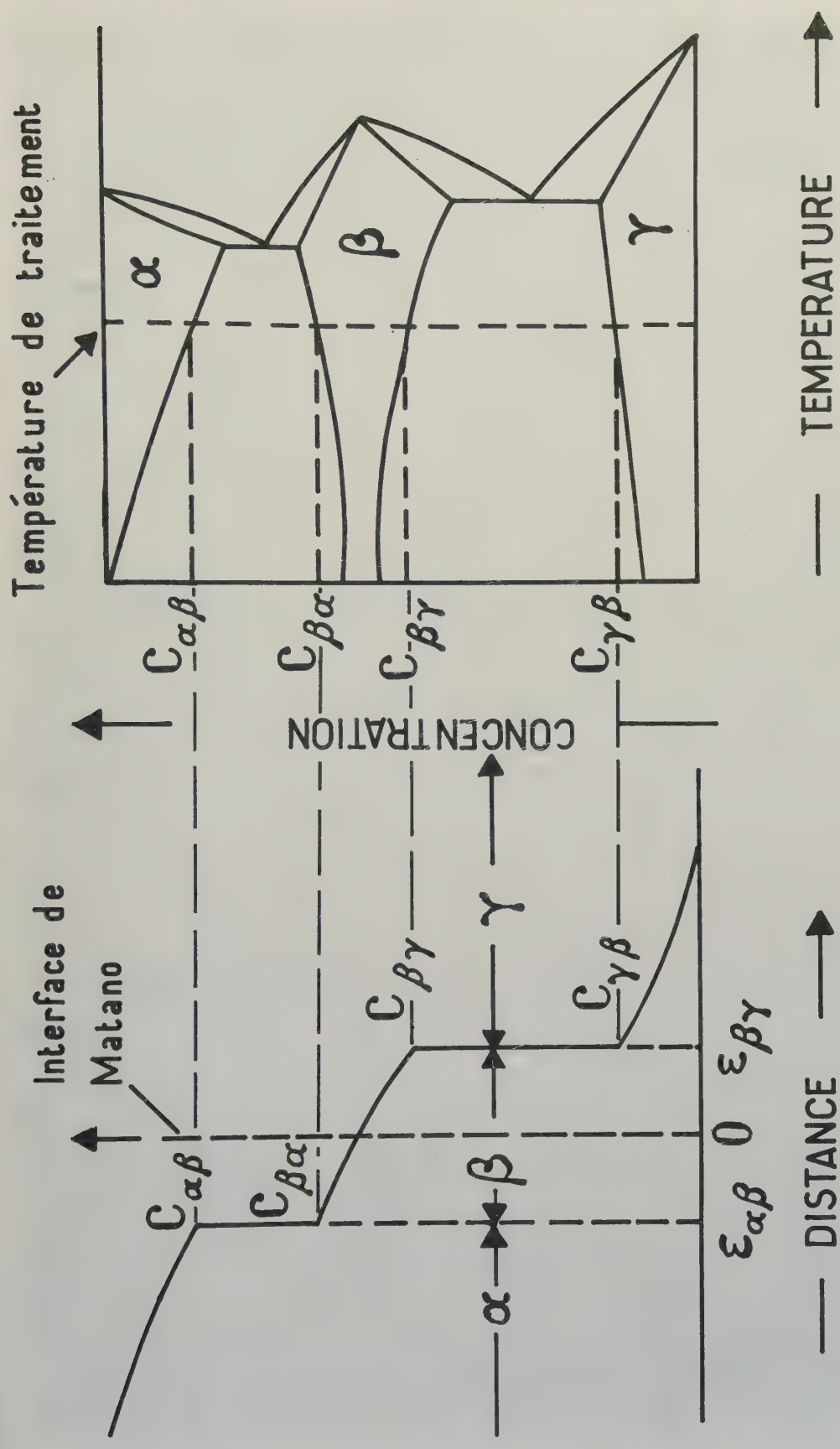


FIG. 9 Relation entre le diagramme d'équilibre et la courbe concentration - pénétration pour la diffusion dans un système binaire triphasé (Kidson)

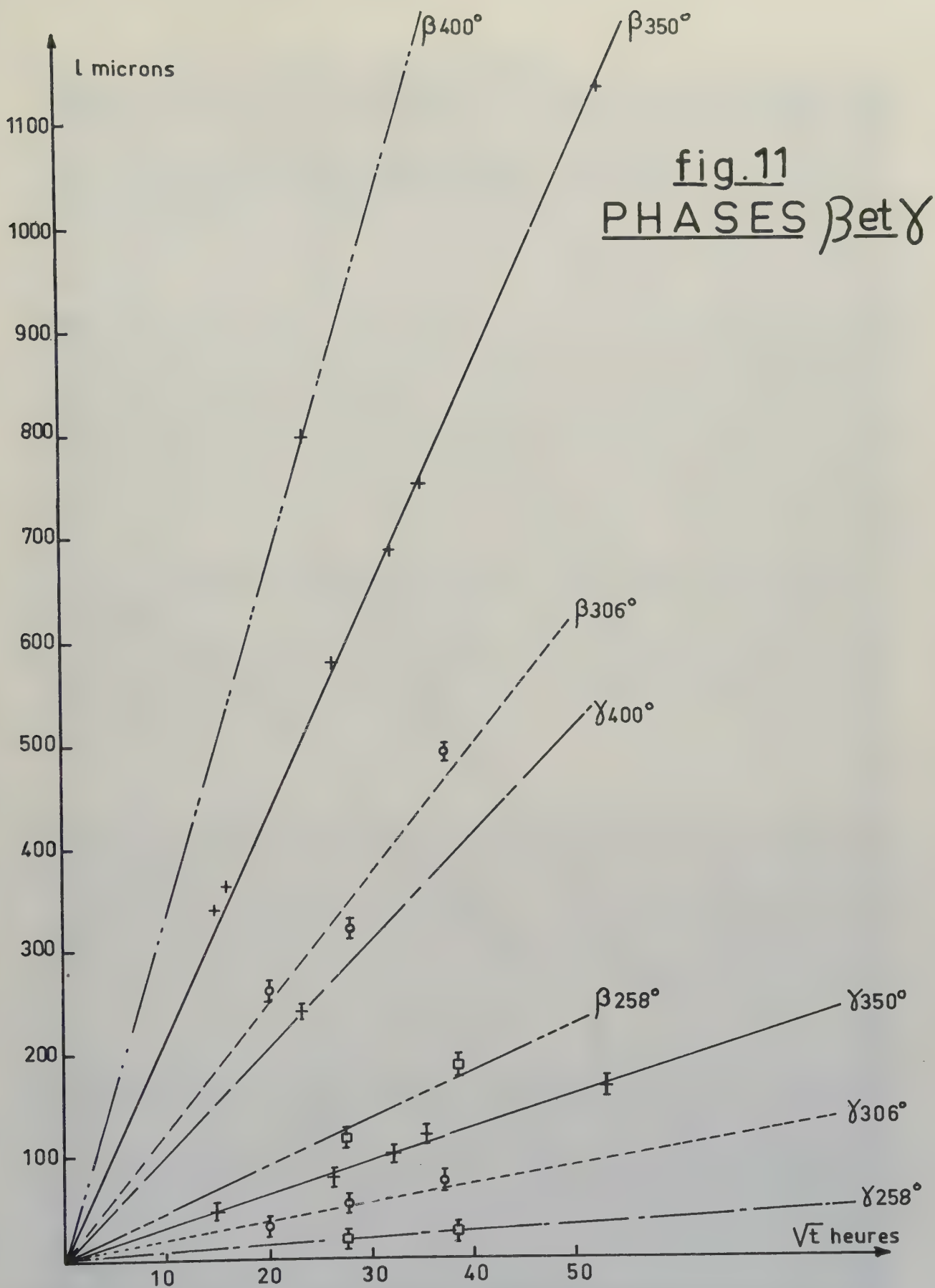
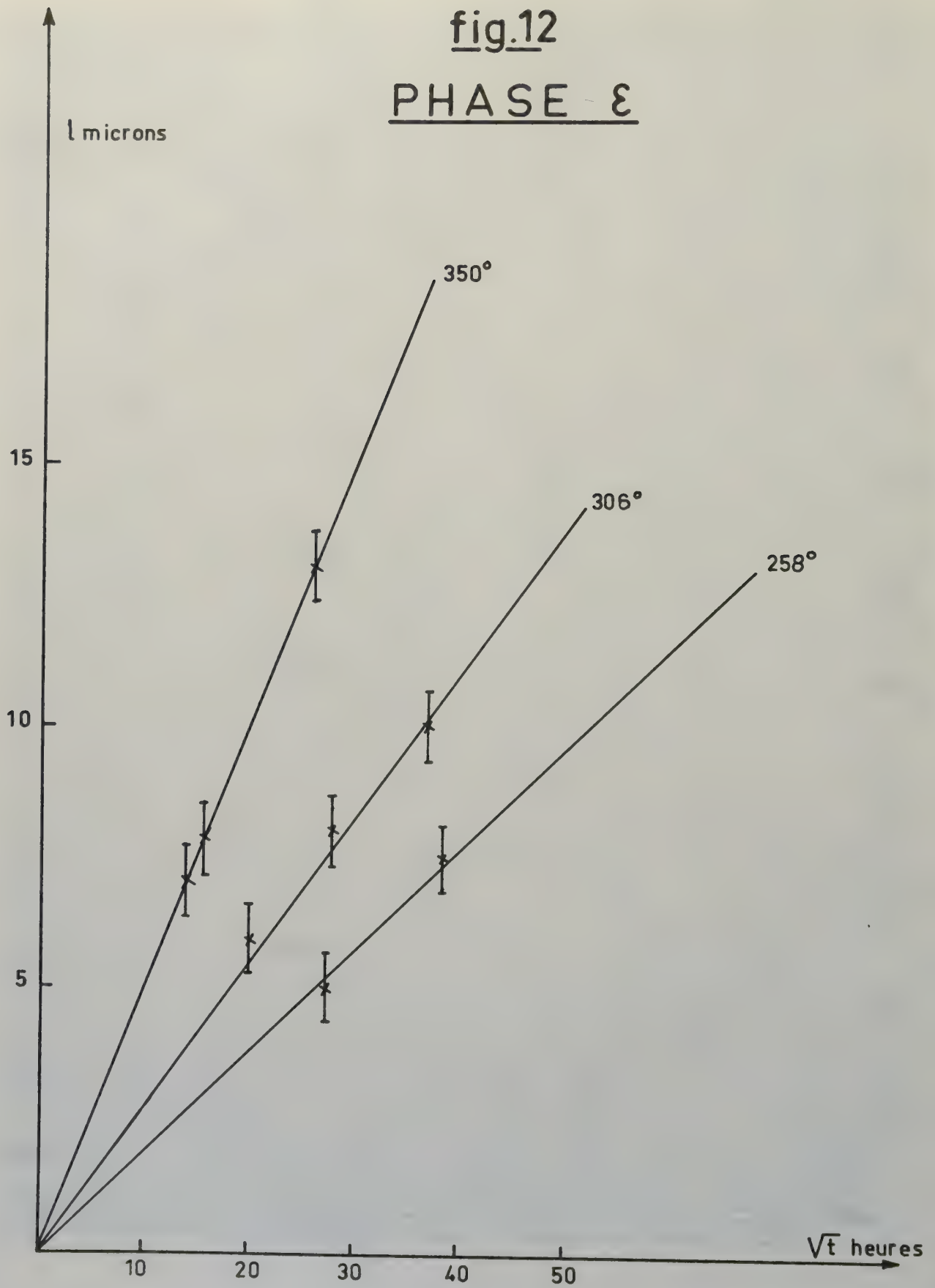
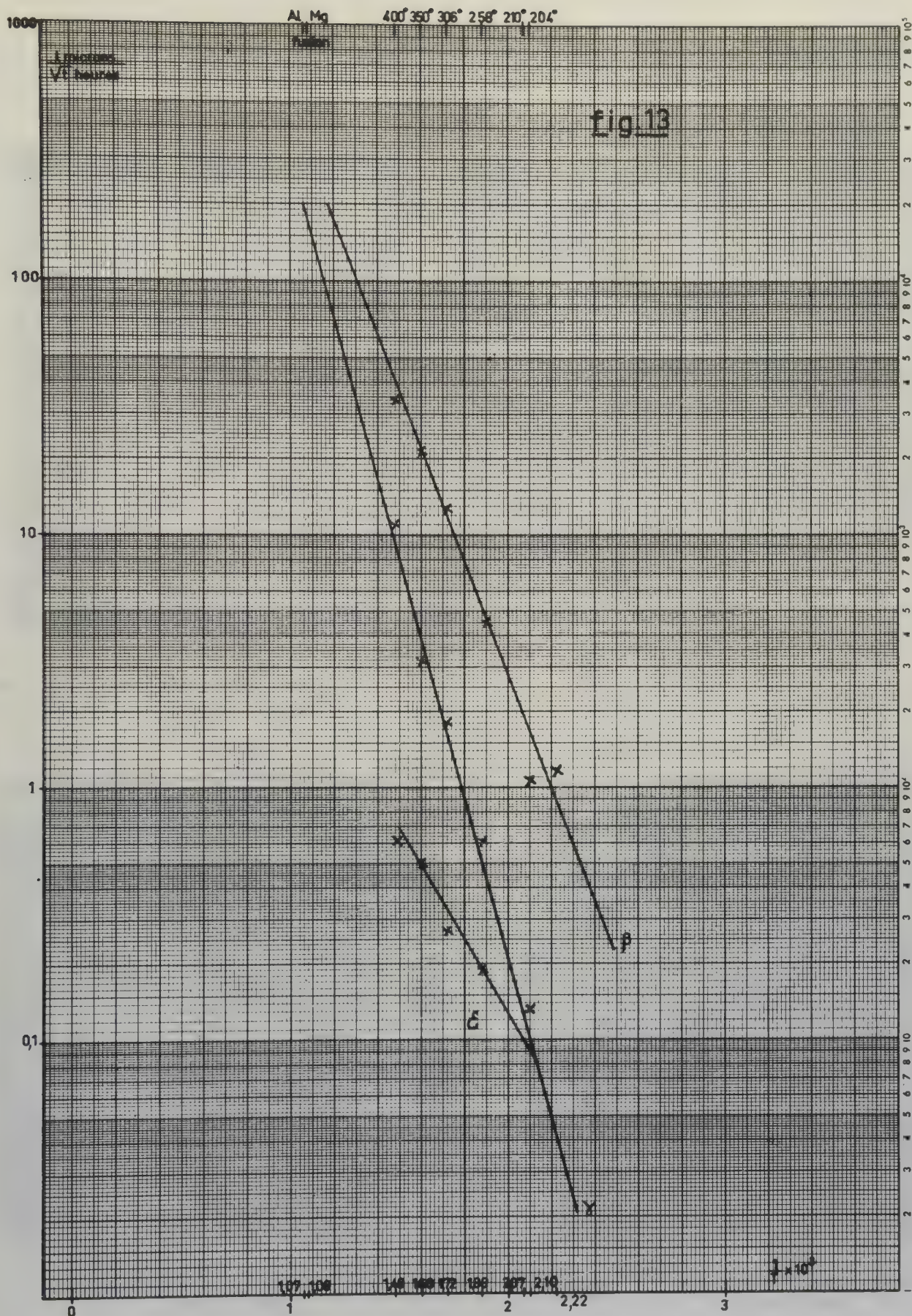


fig.12
PHASE ϵ





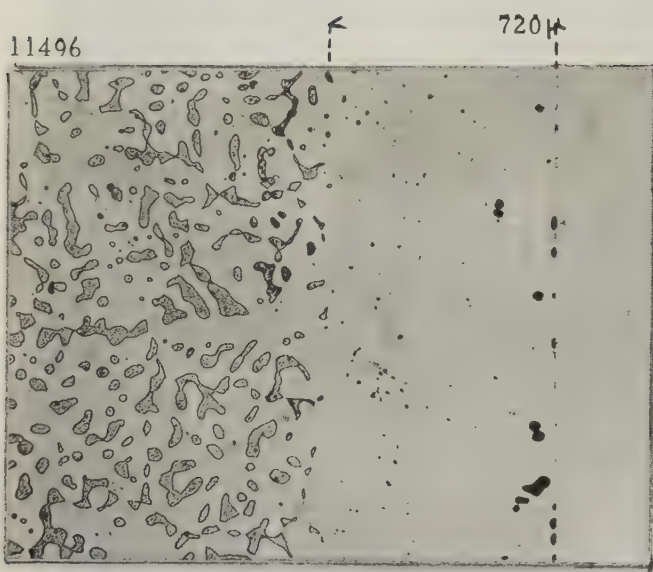


Fig.14- Couple AlMg 20/Al
441° 608 h. zone de réaction 200μ

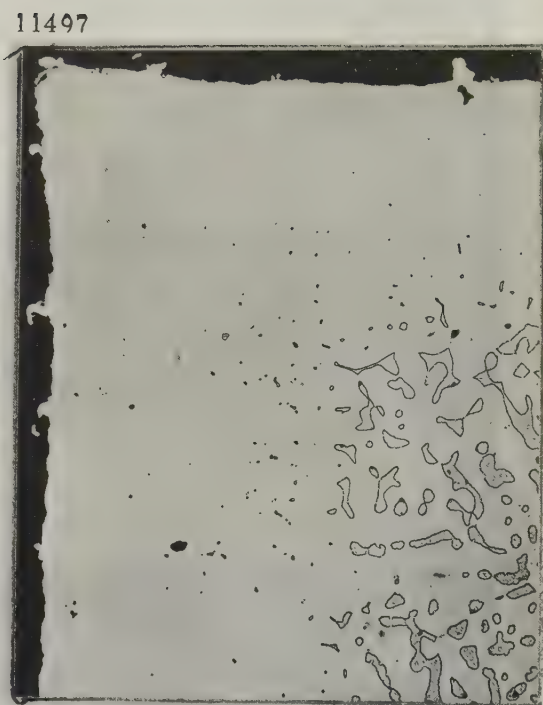
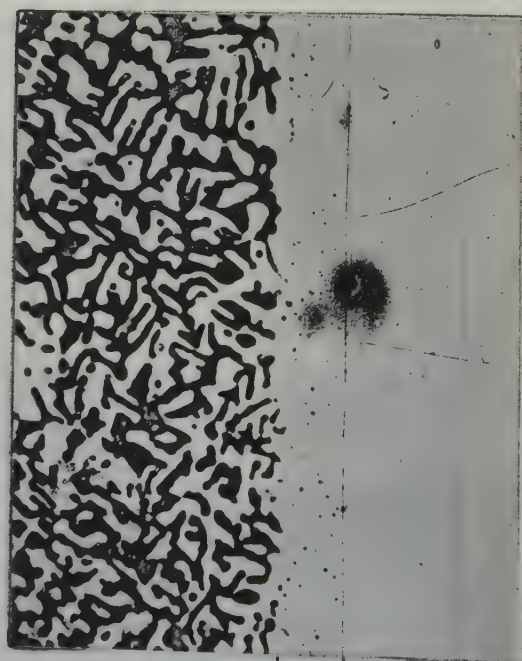


Fig.15 - Idem
Mise en évidence de la diffusion
superficielle



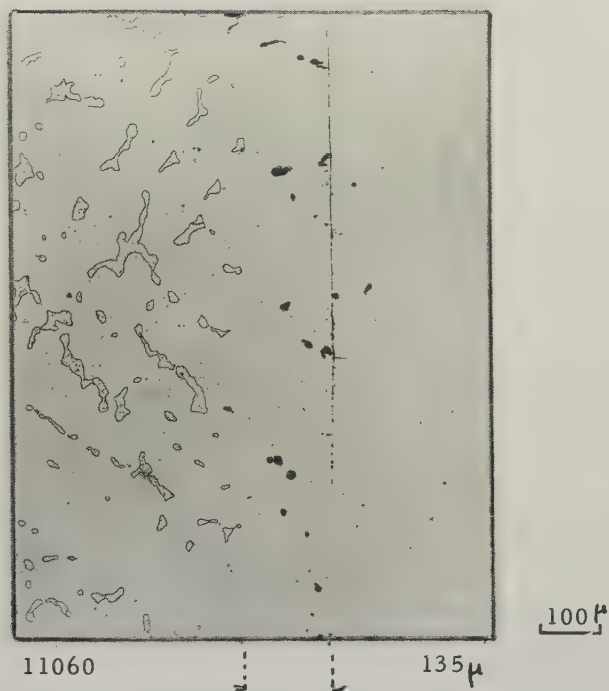
11751
Fig.16- Couple AlMg 20/Al
400° 834 h. 140μ

204μ 67μ

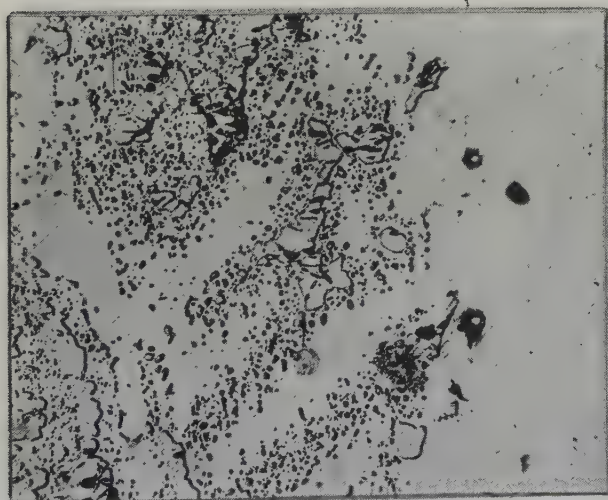


11490
Fig.17- Couple AlMg 20/Al
375° 608 h. 75μ

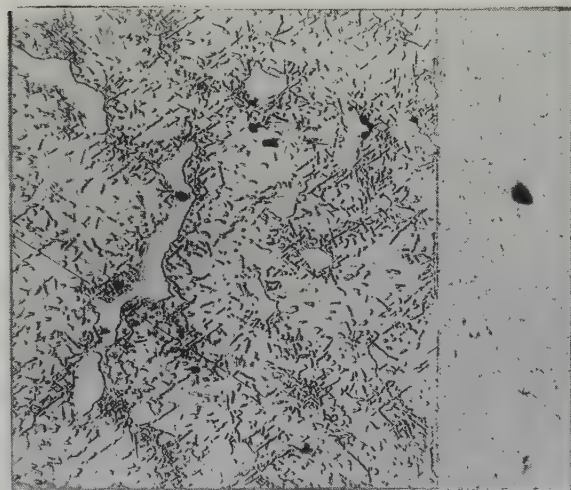
Fig.18-
Couple AlMg 10 /AL
352°
1341 h.



interface et fils



11987
Fig.19- Couple AlMg 10/Al
292°
1995 h.



11988
Fig.20- Couple AlMg 10/Al
250°
1500 h.

FIG. 21

Al Mg 20/Al 441° 608h

x Points expérimentaux

o WAGNER

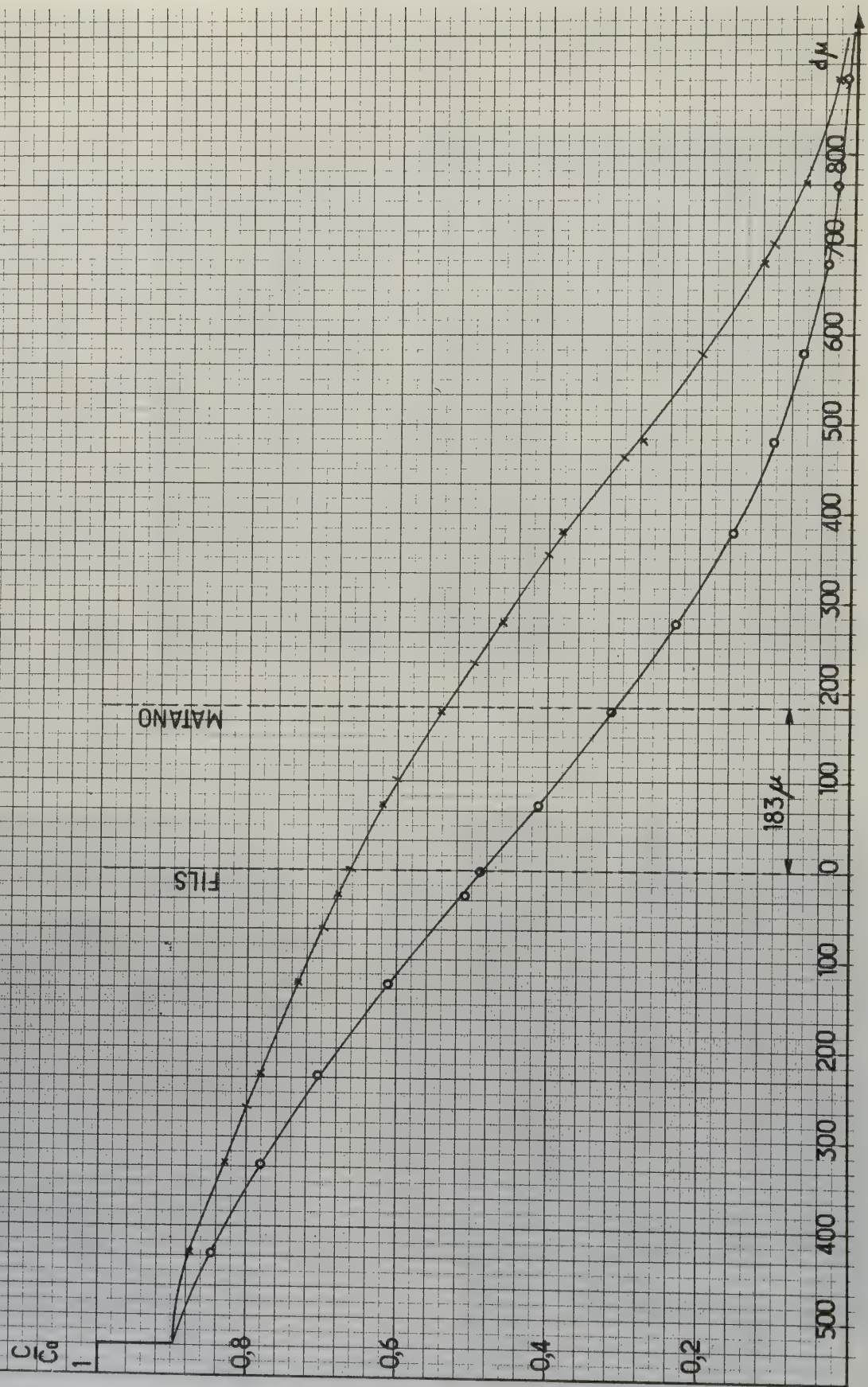
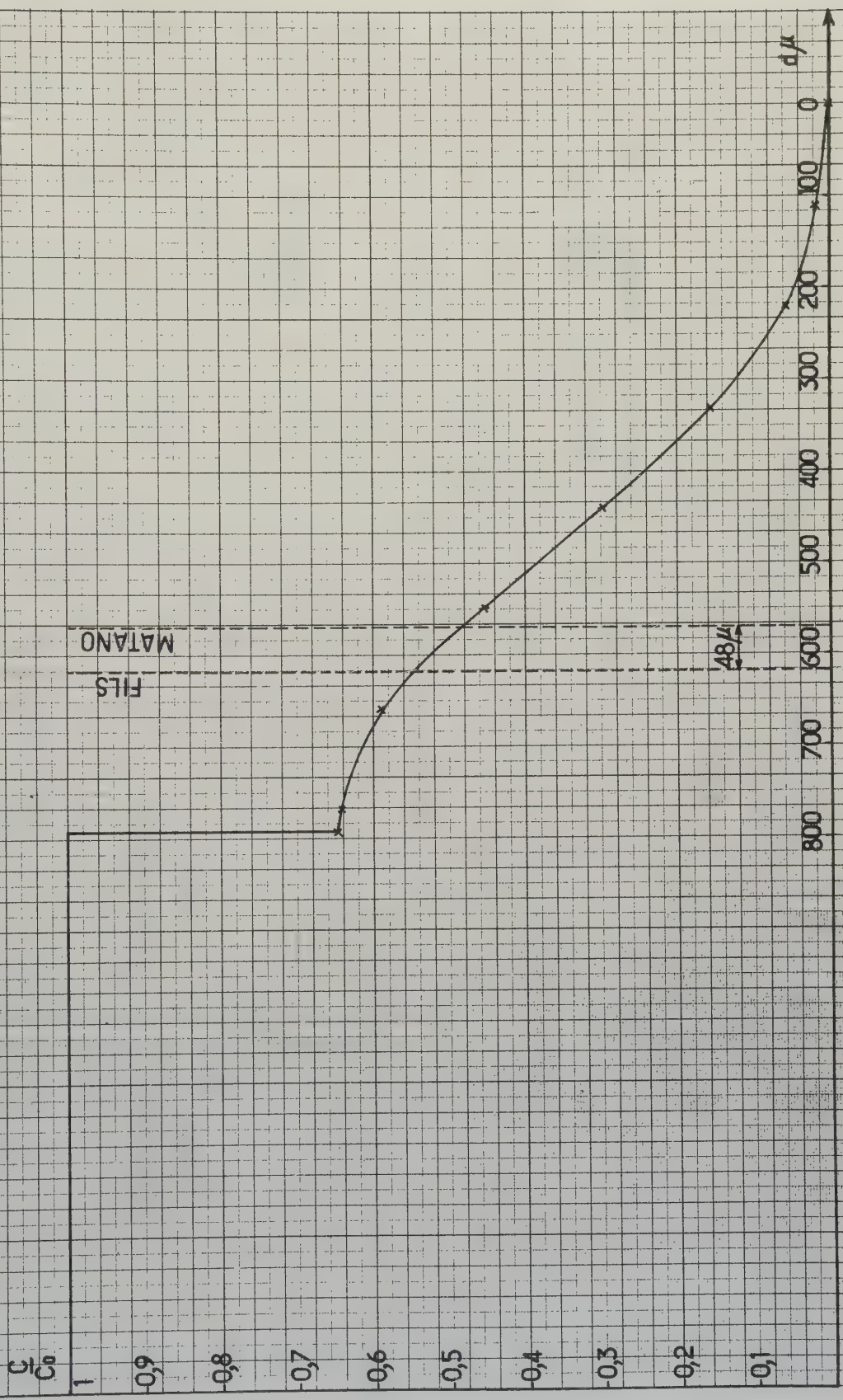


FIG. 22

Al Mg 20/Al 400° 834 h



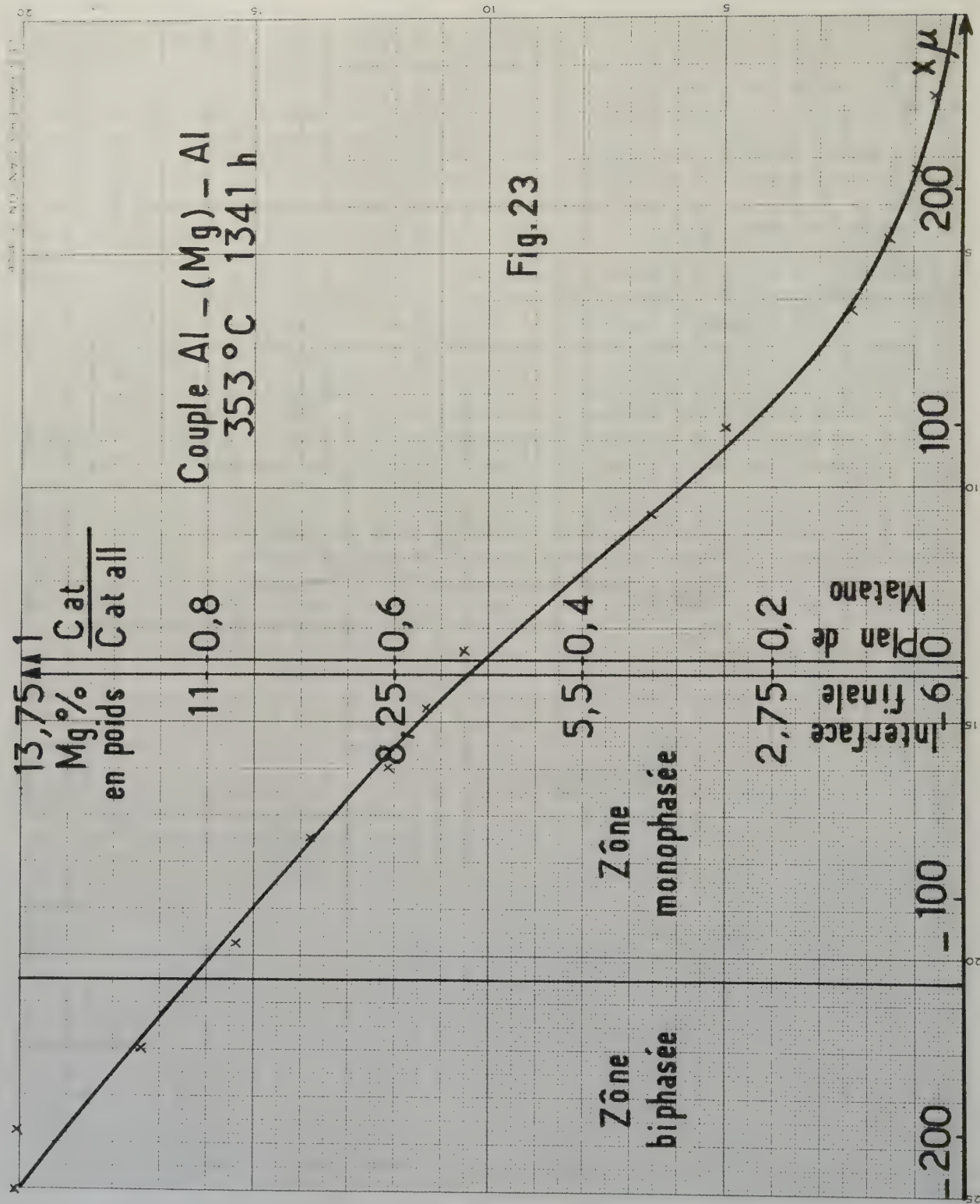
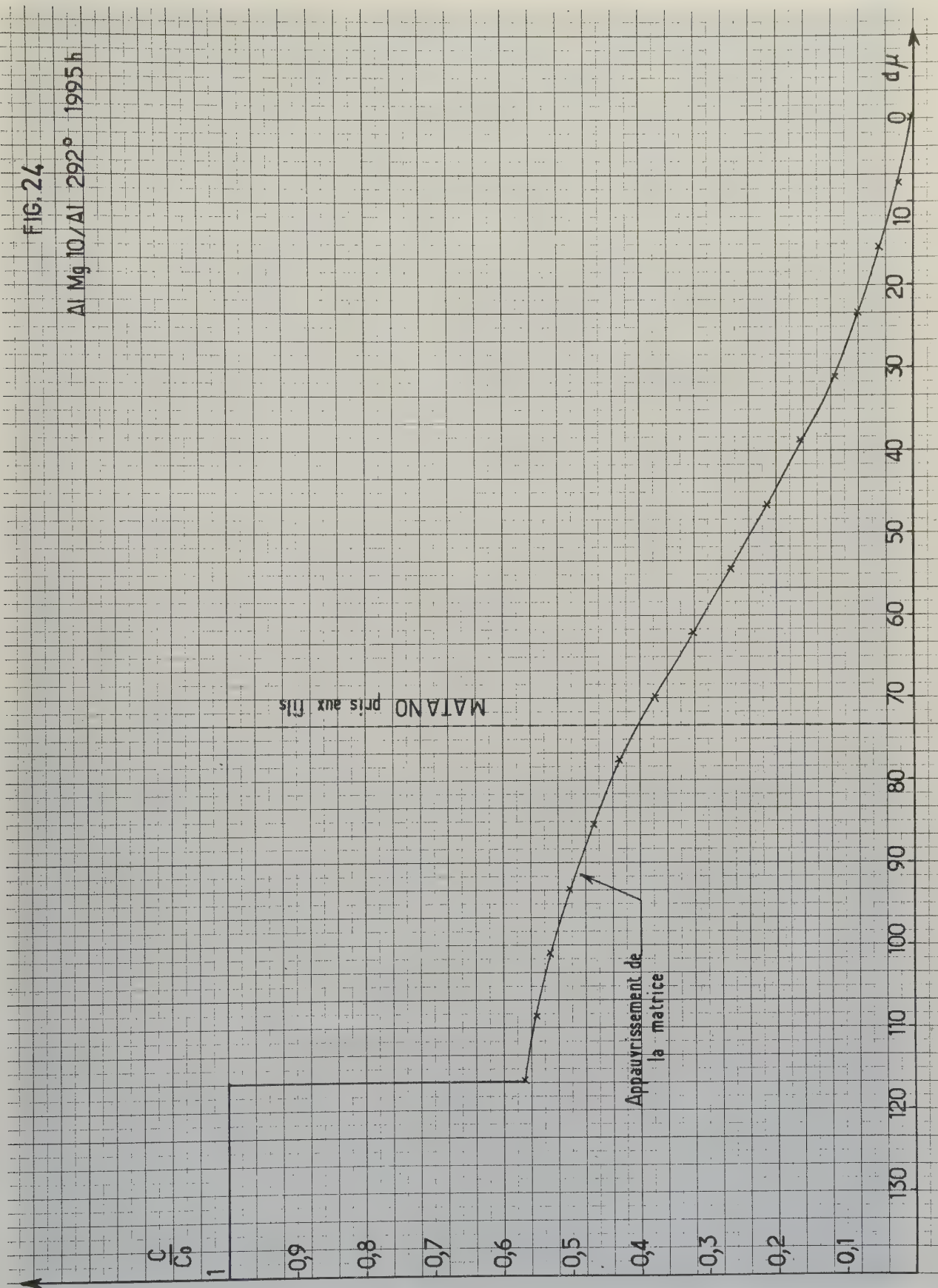
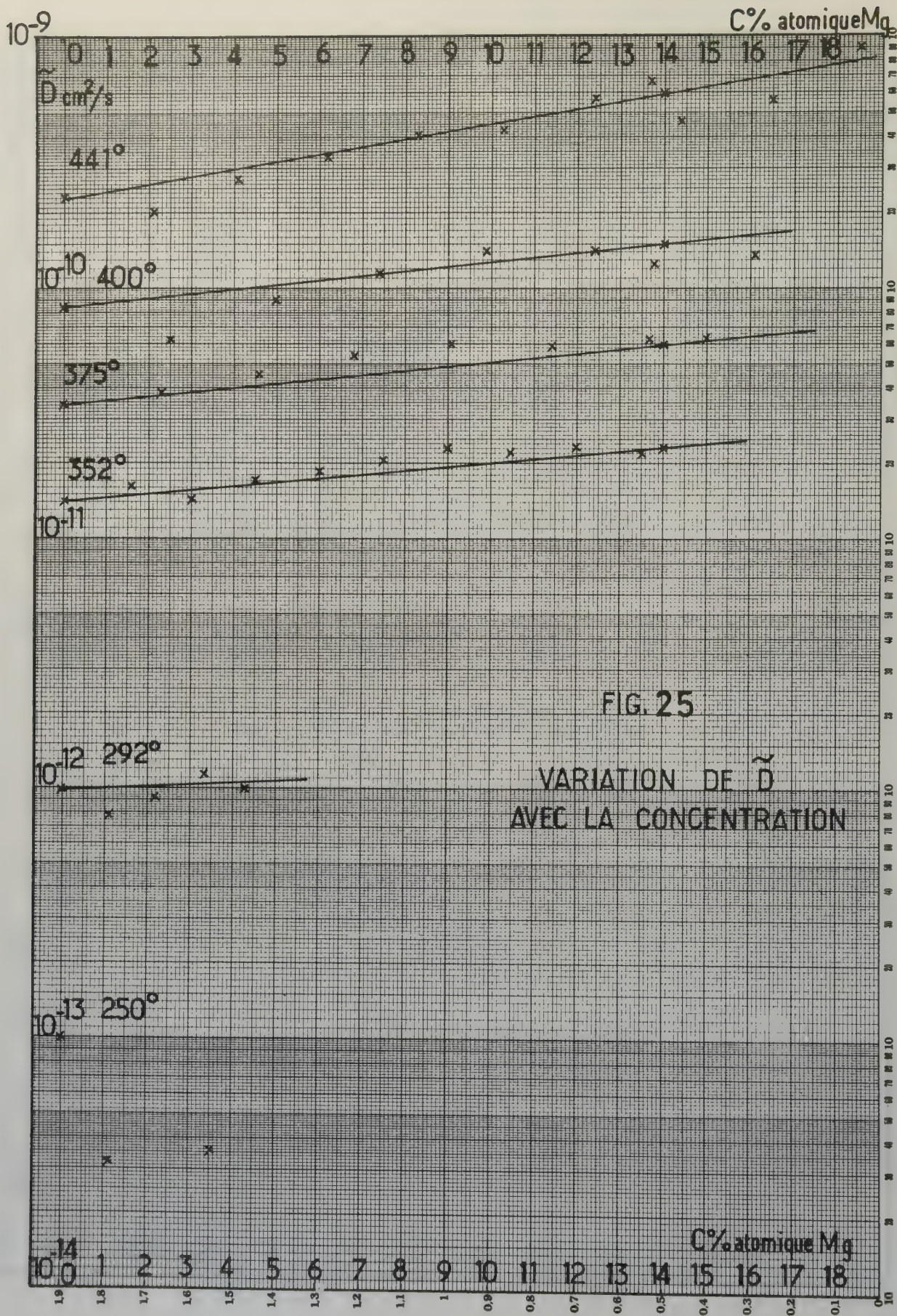


FIG. 24

Al Mg 10/Al 292° 1995 h





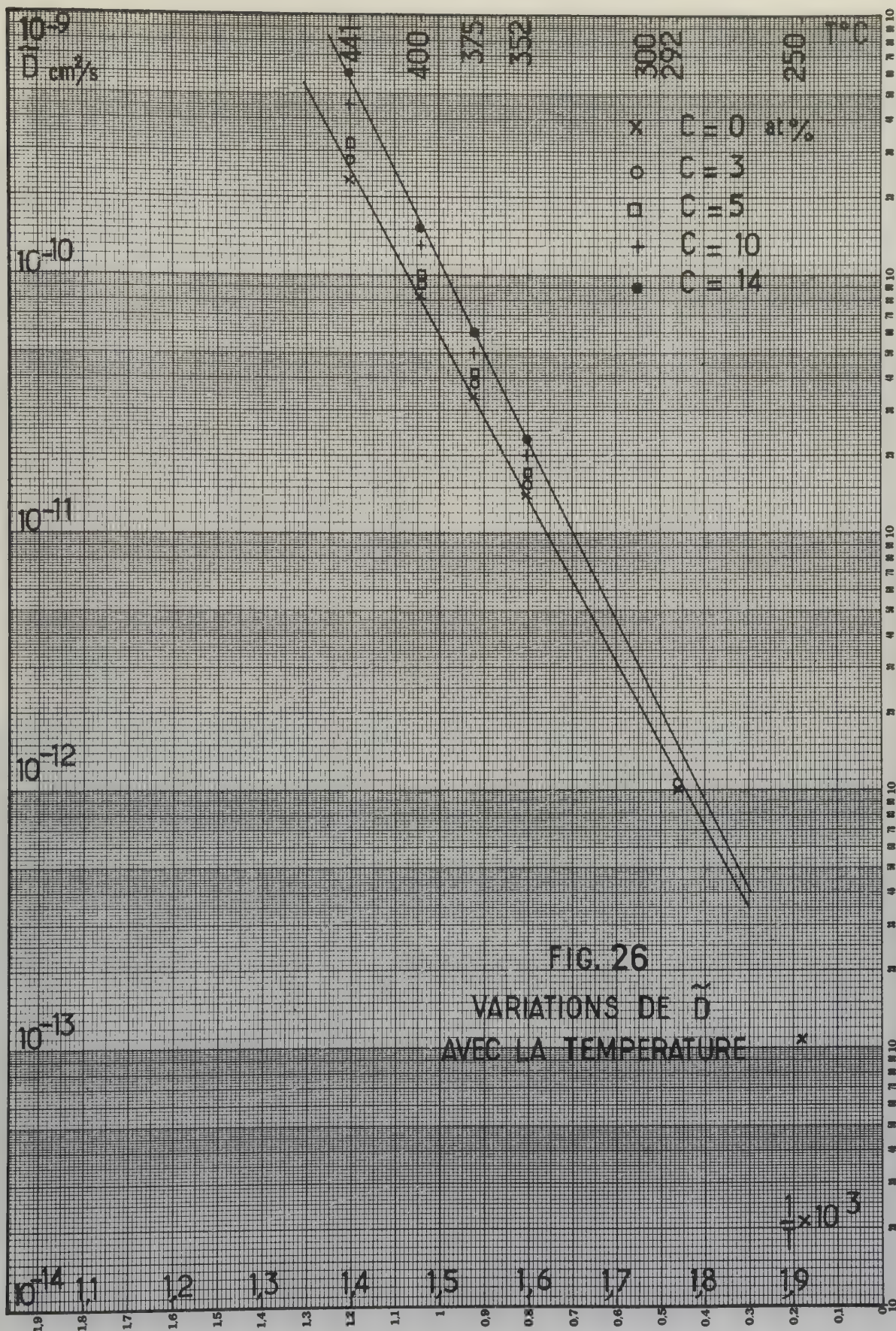
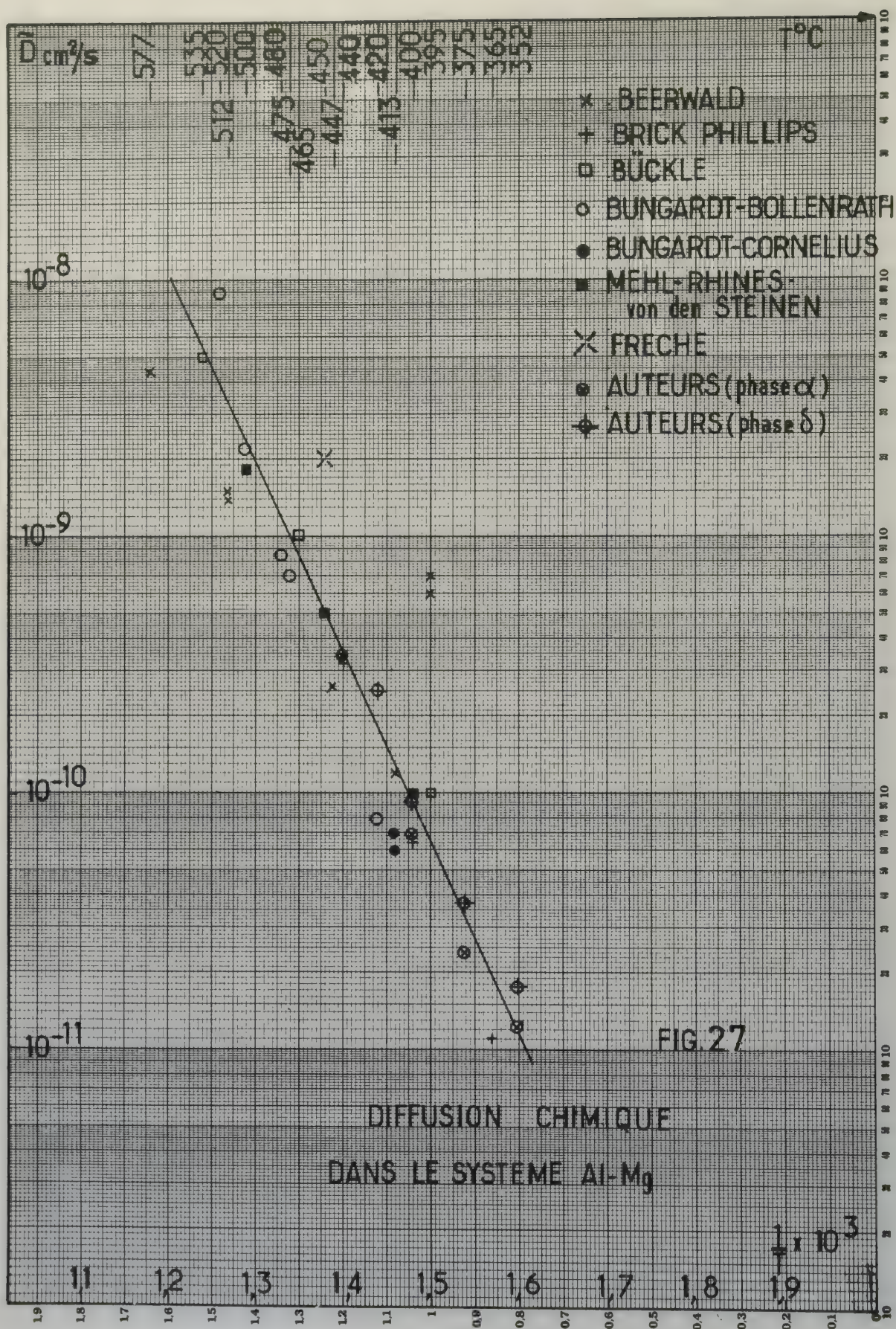


FIG. 26
VARIATIONS DE $\tilde{D}$
AVEC LA TEMPERATURE



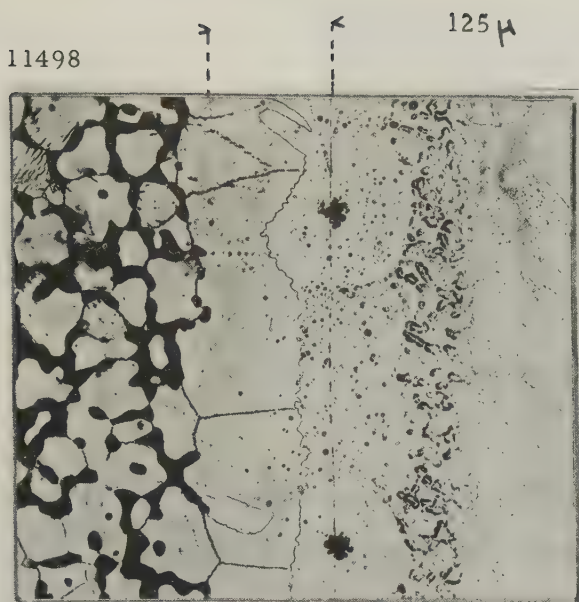
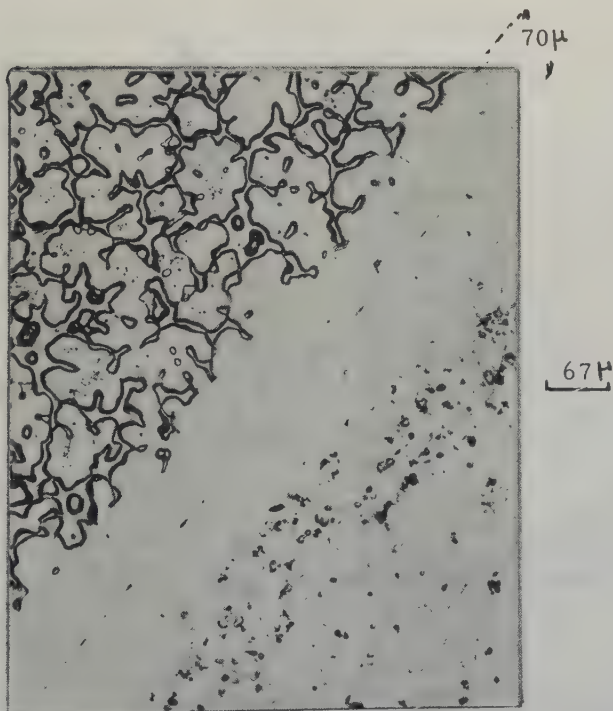


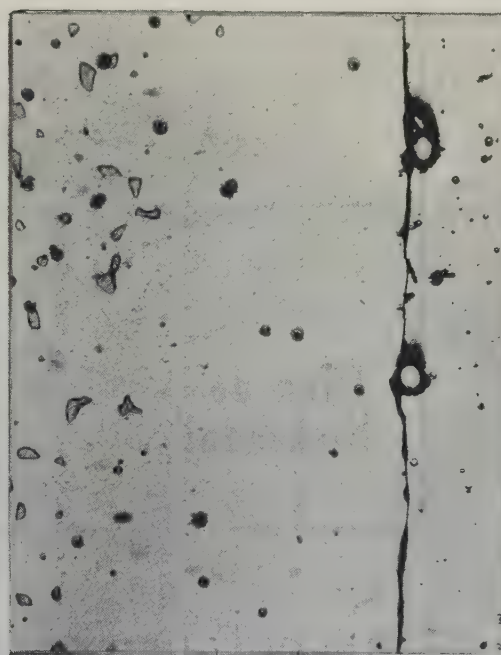
Fig. 28 - Couple MgAl 20/Mg
420° 507 h. 67μ



Fig. 29 - Couple MgAl 20/Mg
400° 834 h. 204μ

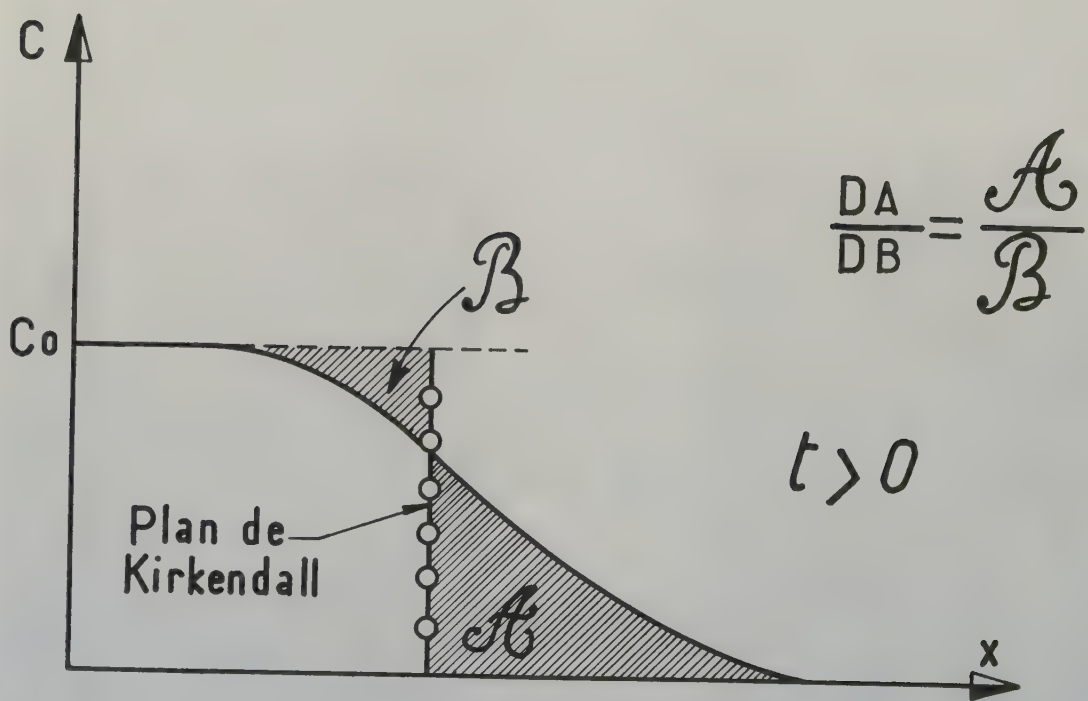
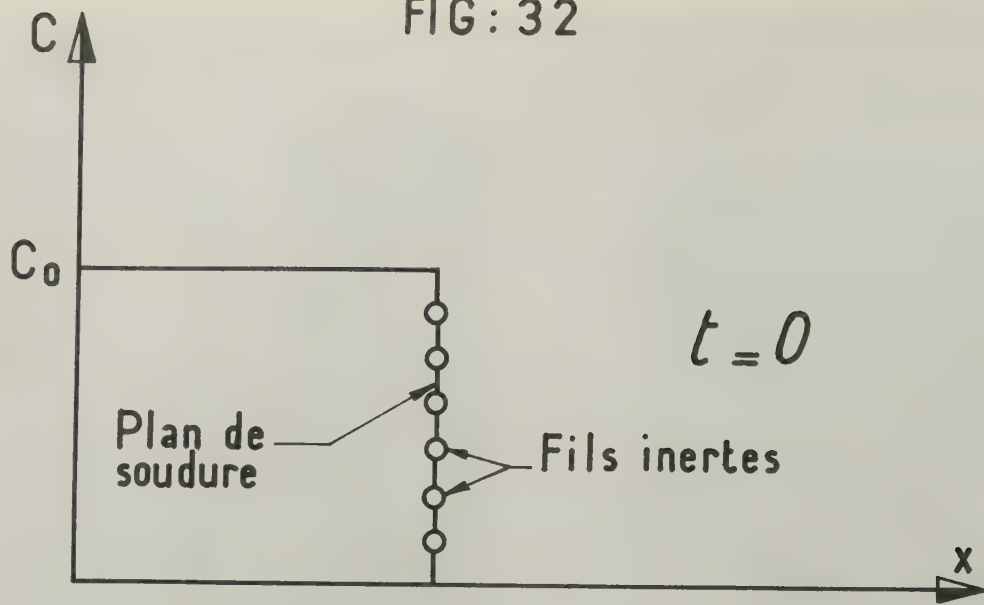


11491
Fig. 30 - Couple MgAl 20/Mg
376° 482 h. 67μ 33μ



11064
Fig. 31 - Couple MgAl 10 /Mg
353° 1341 h. 150μ

FIG : 32



CALCUL DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION
INTRINSÈQUES DANS LE PLAN DE KIRKENDALL
(OÙ SE TROUVENT LES FILS REPÈRES)

Al Mg 10 %
353° 17h trempé

11644

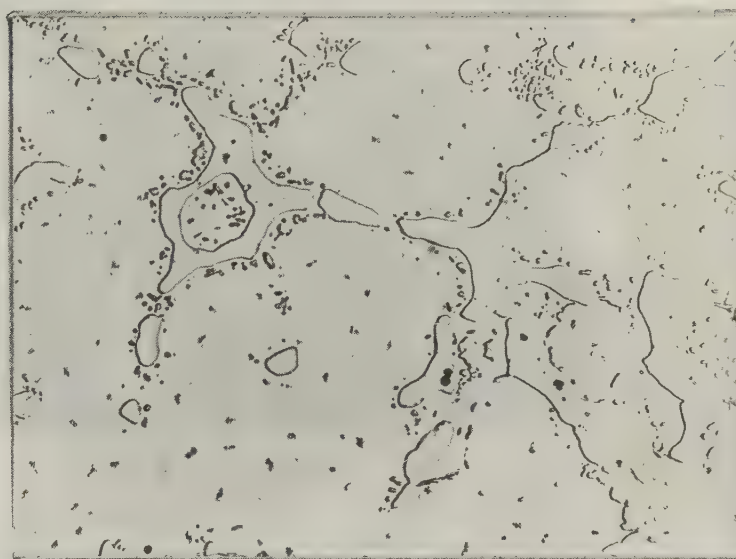


Fig. 33

42 μ

Al Mg 10 %
350° 1161 h
 $\varphi = 1,3 \cdot 10^{19} \text{ n/cm}^2$

11774

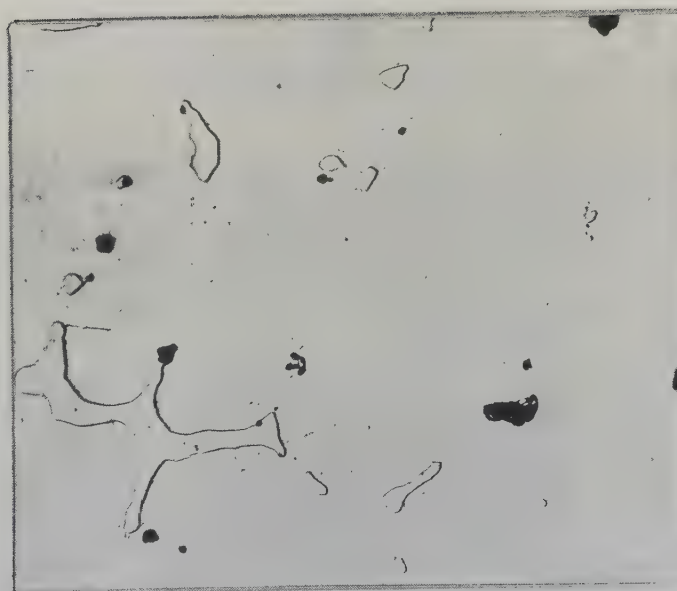


Fig. 34

42 μ

MgAl 10 %
 350° 1161 h₁₉
 $\varphi = 1,3 \cdot 10^{19}$ n/cm²
 lumière polarisée



Fig. 35

11790

84 μ

idem Fig. 33
 mais recuit en
 pile 350° 729 h
 $\varphi = 10^{19}$ n/cm²

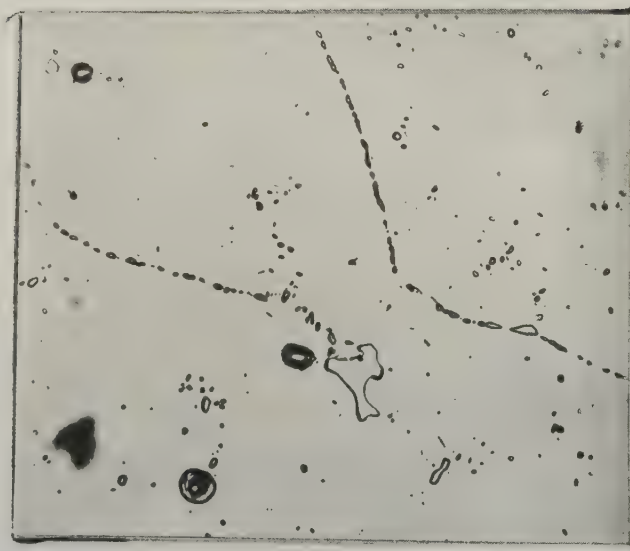


Fig. 36

11799

42 μ

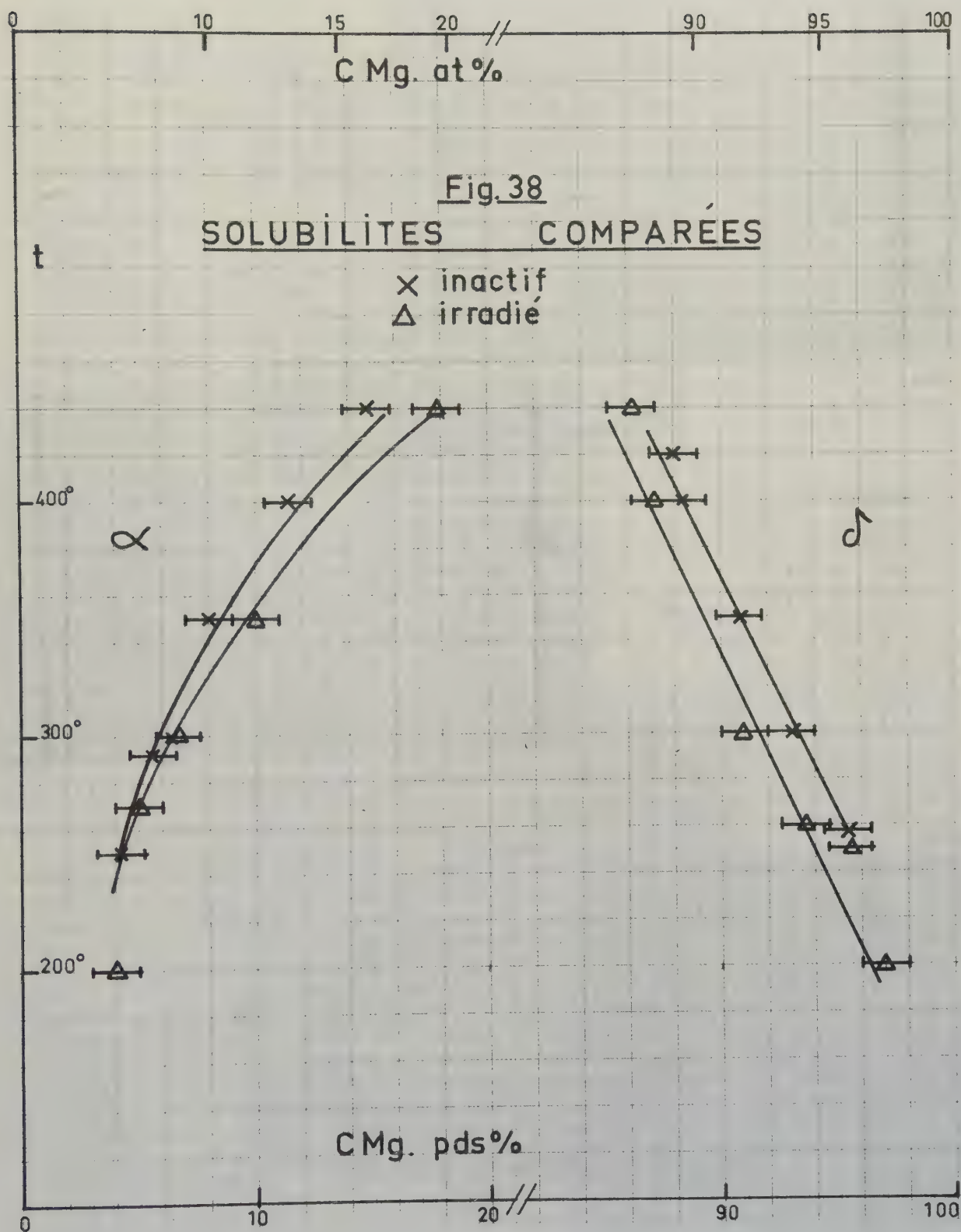
même pastille
 que Fig. 33 et 36
 recuit en inactif
 après irradiation
 352° 94 h
 trempée



Fig. 37

11803

42 μ



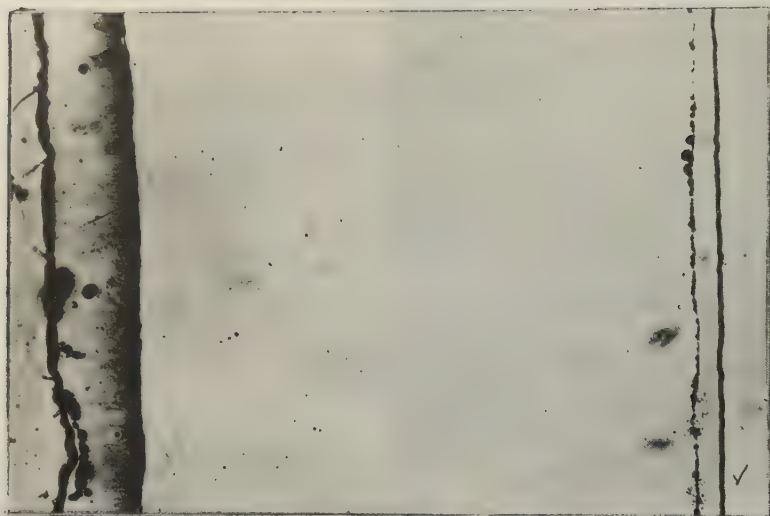


Fig. 39

Al-Mg

350° 425 h

$$\varphi = 9 \cdot 10^{17} \text{ n/cm}^2$$

50 μ

12046

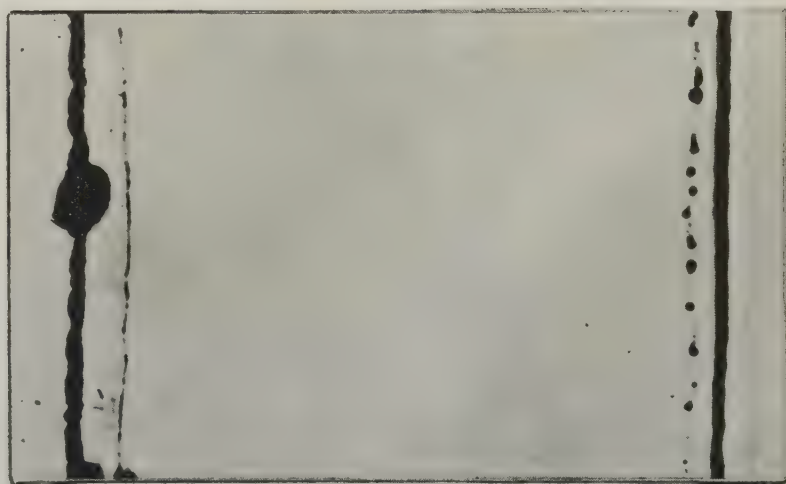
Fig. 40

Al-Mg

300° 425 h

$$\varphi = 9 \cdot 10^{17} \text{ n/cm}^2$$

36 μ



12048

12049

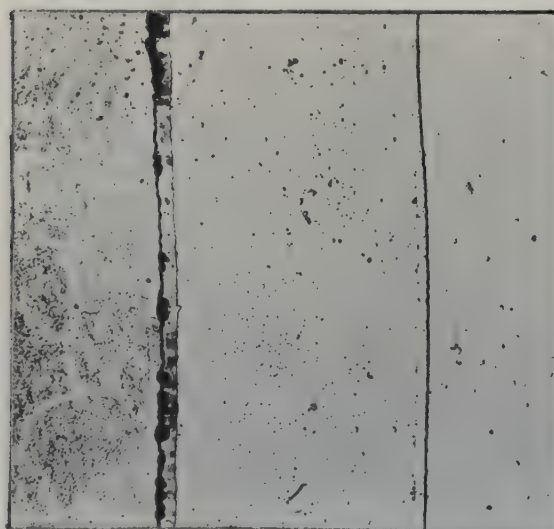


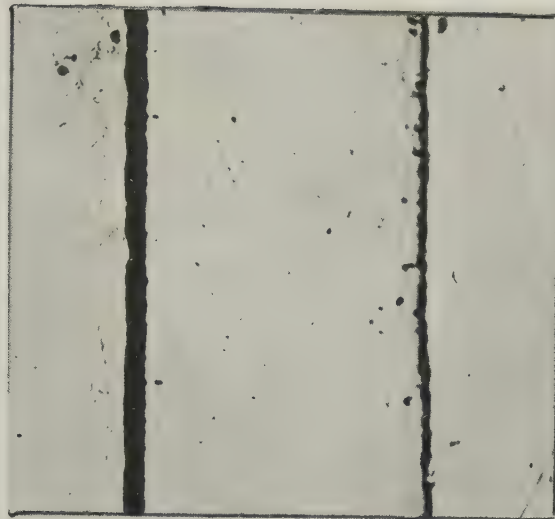
Fig. 41

Al-Mg

250° 1532 h

$$\varphi = 2 \cdot 10^{19} \text{ n/cm}^2$$

65 μ



12050

Fig. 42

Al-Mg

200° 1532 h

$\varphi = 2 \cdot 10^{19} \text{ n/cm}^2$

20 μ

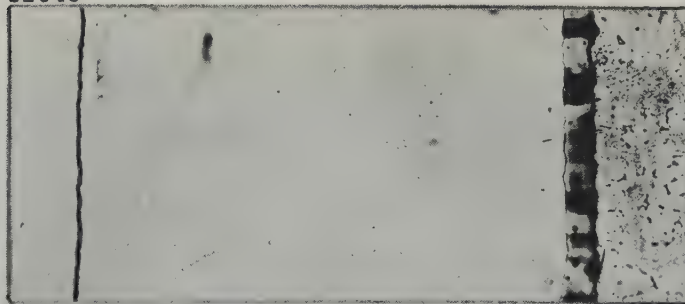
12049

Al-Mg

250° 1532 h

$\varphi = 2 \cdot 10^{19} \text{ n/cm}^2$

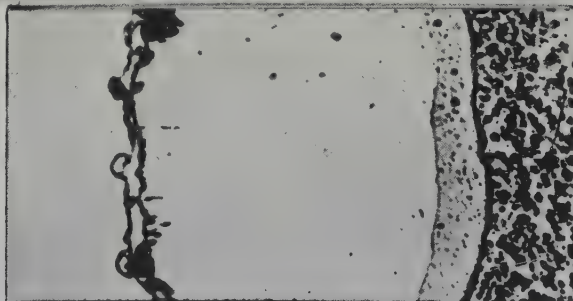
33 μ



Al-Mg

258° 766 h

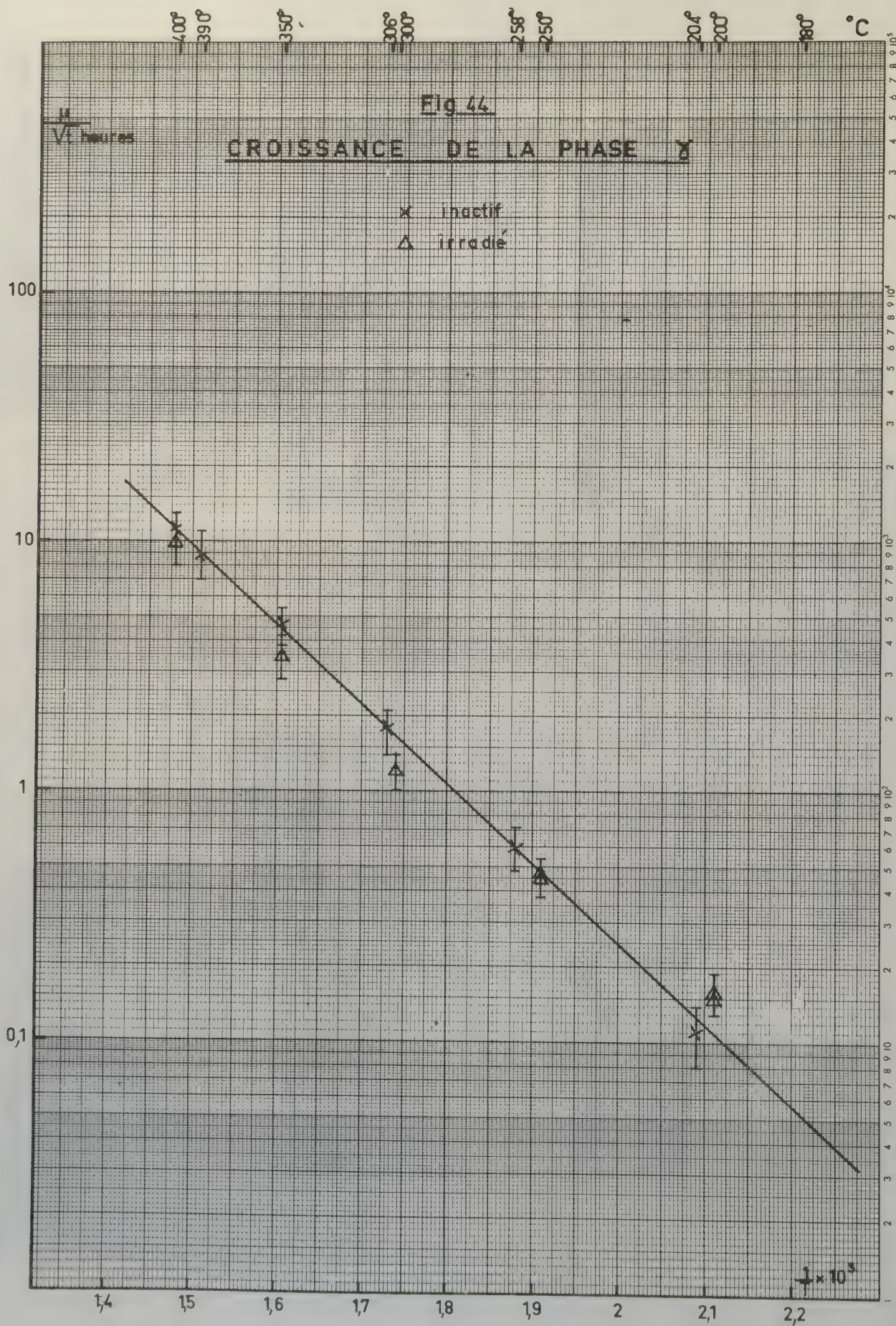
$33 \mu \times \frac{\sqrt{1532}}{\sqrt{766}}$

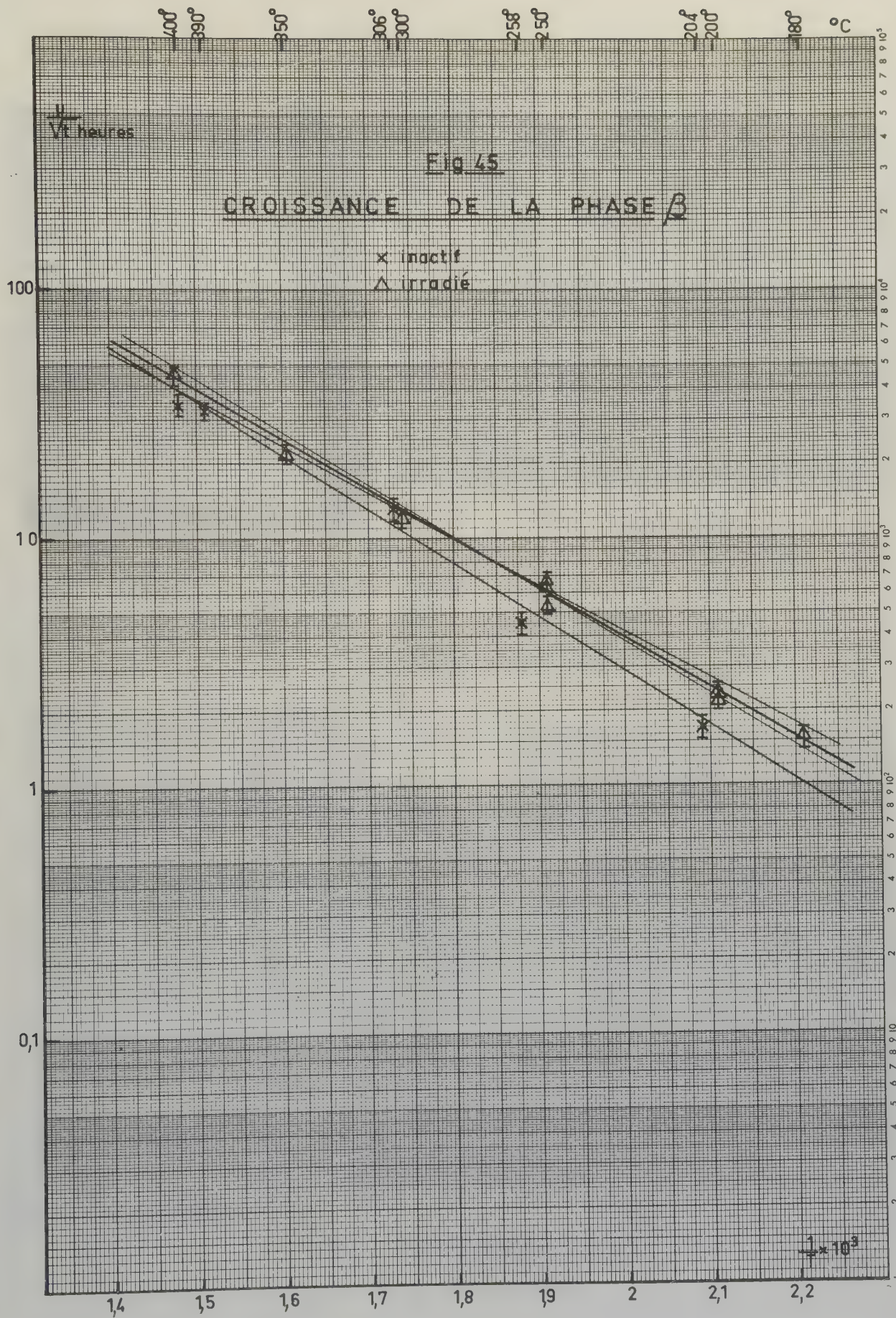


11091

Fig. 43

Comparaison de deux couples de diffusion traités à la même température hors flux et sous flux. Aux erreurs d'expérience près, on remarque que les largeurs des zones γ sont égales (cf Fig. 44)





12037

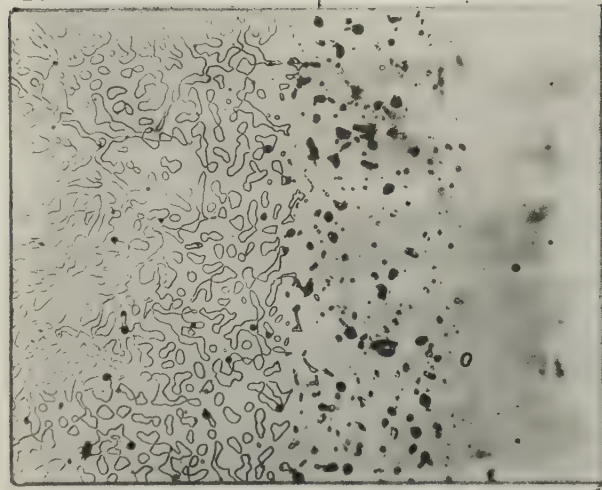


Fig.46- Couple AlMg 20/Al 440° 758h.
 $\varphi = 10^{18} \text{ n/cm}^2$

12038

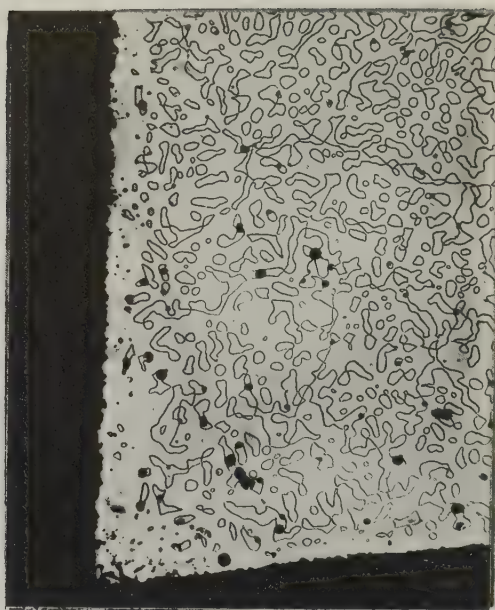


Fig.47 - idem - Mise en évidence
 de la diffusion superficielle.

11879

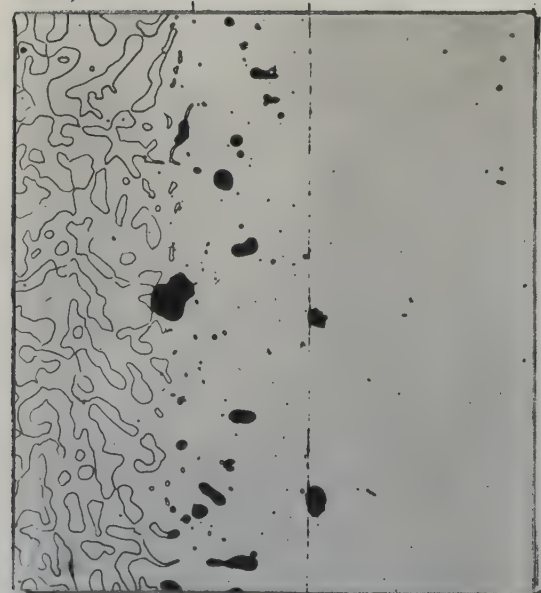


Fig:48- Couple AlMg 20/Al 400° 747h.
 $\varphi = 10^{19} \text{ n/cm}^2$

12045

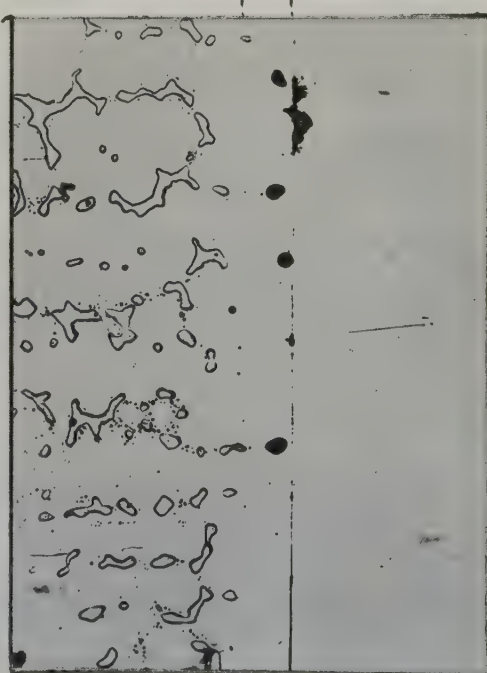


Fig.49- Couple AlMg 10/Al 350° 425h.
 $\varphi = 9 \cdot 10^{17} \text{ n/cm}^2$

12157



Fig. 50. Couple AlMg5/Al 250° 1256 h
 $\varphi = 1,6 \cdot 10^{19}$ n/cm². Noter la diffusion superficielle.

12153

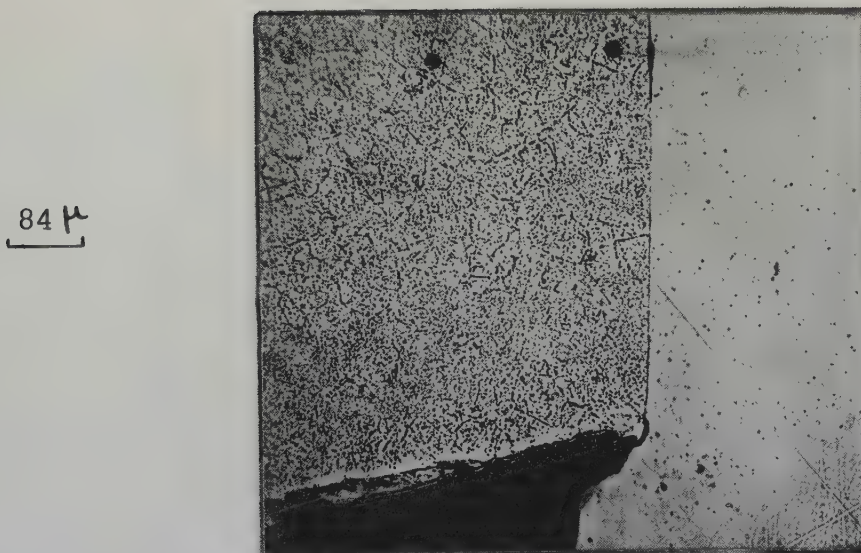


Fig. 51 - Couple AlMg5/Al 180° 741 h
 $\varphi = 10^{19}$ n/cm²

Fig. 52

Al Mg 20/Al 440° 758h B11/67

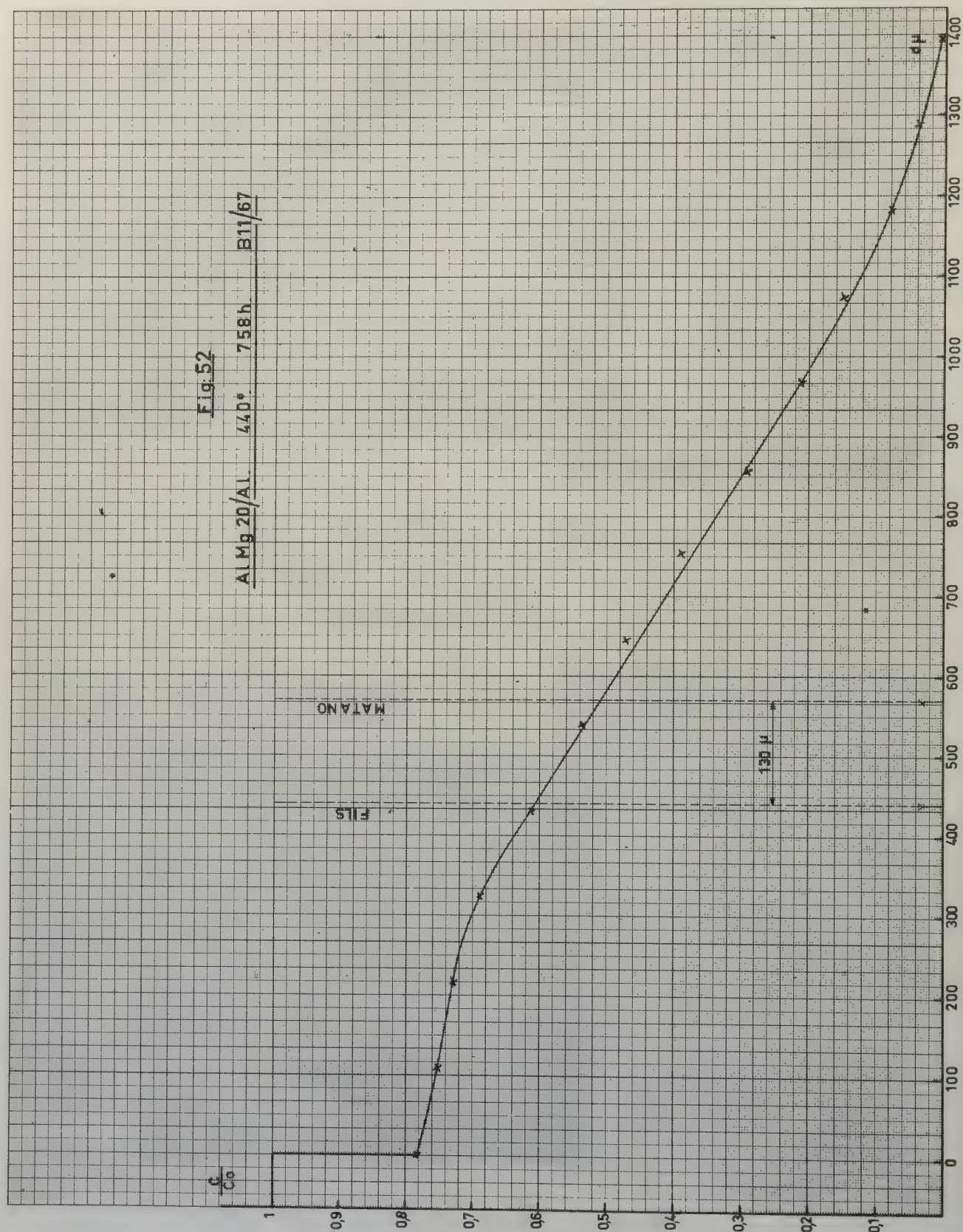
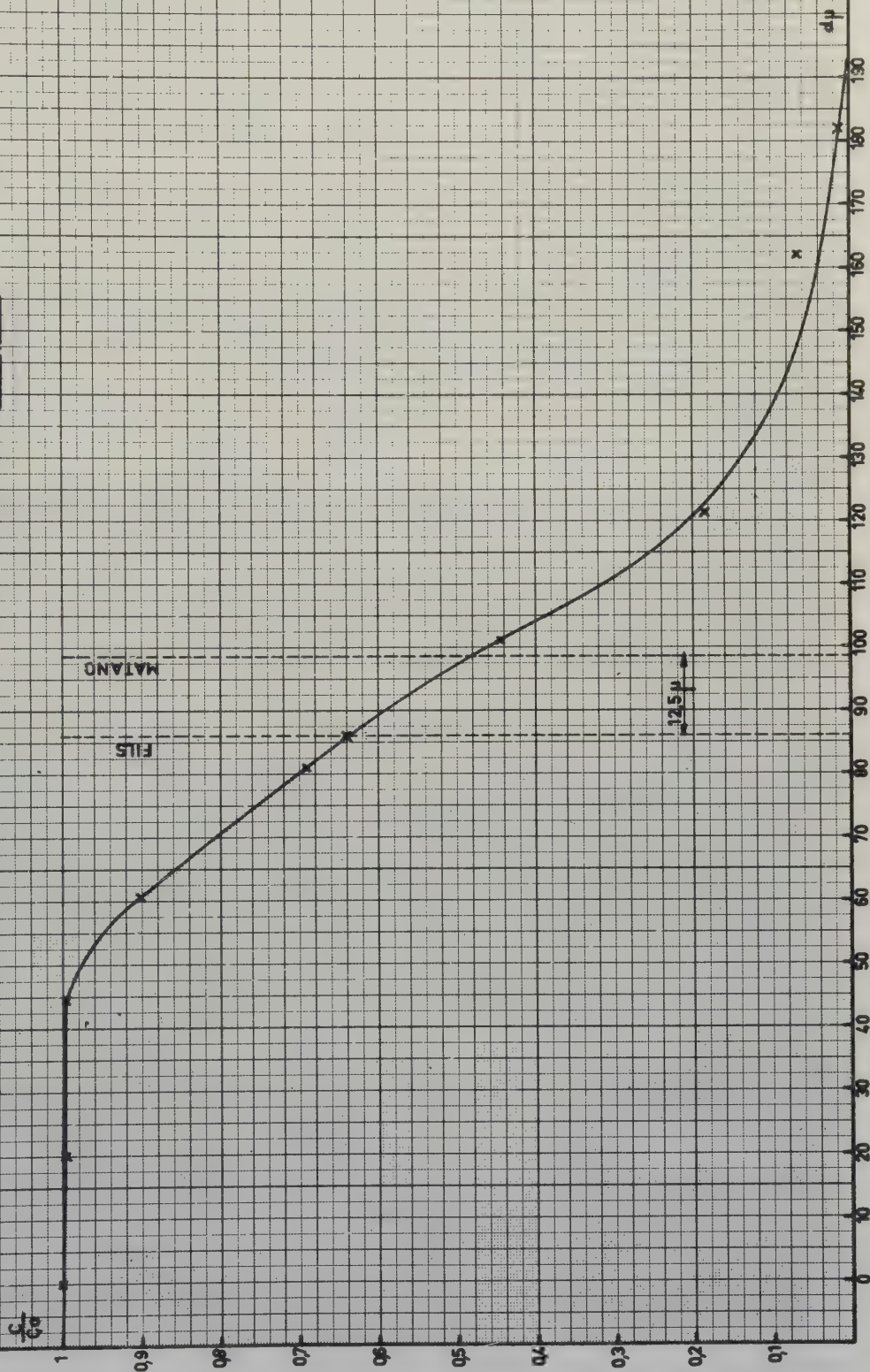


Fig. 53

Al₉5/Al 300° 425h B10/67
monophase



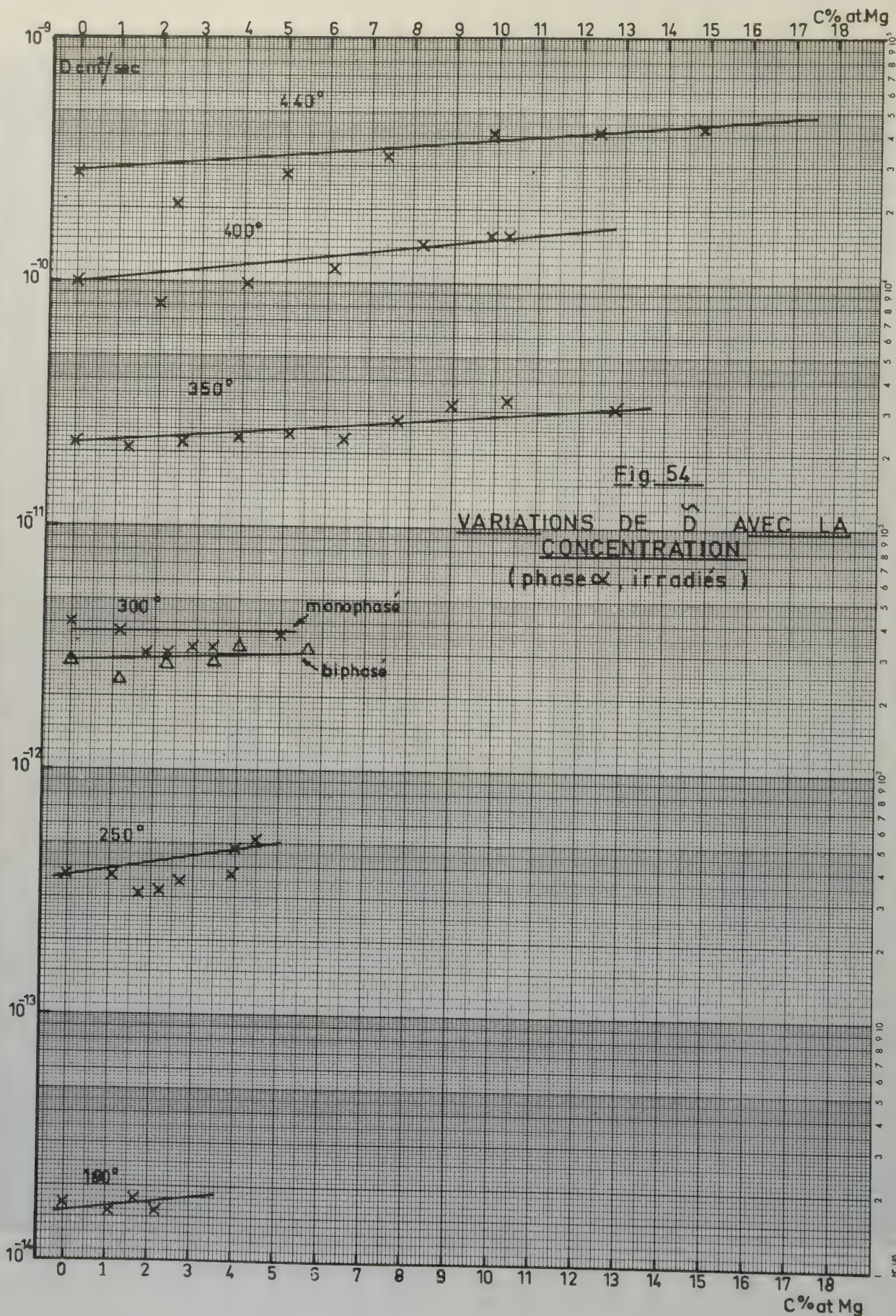
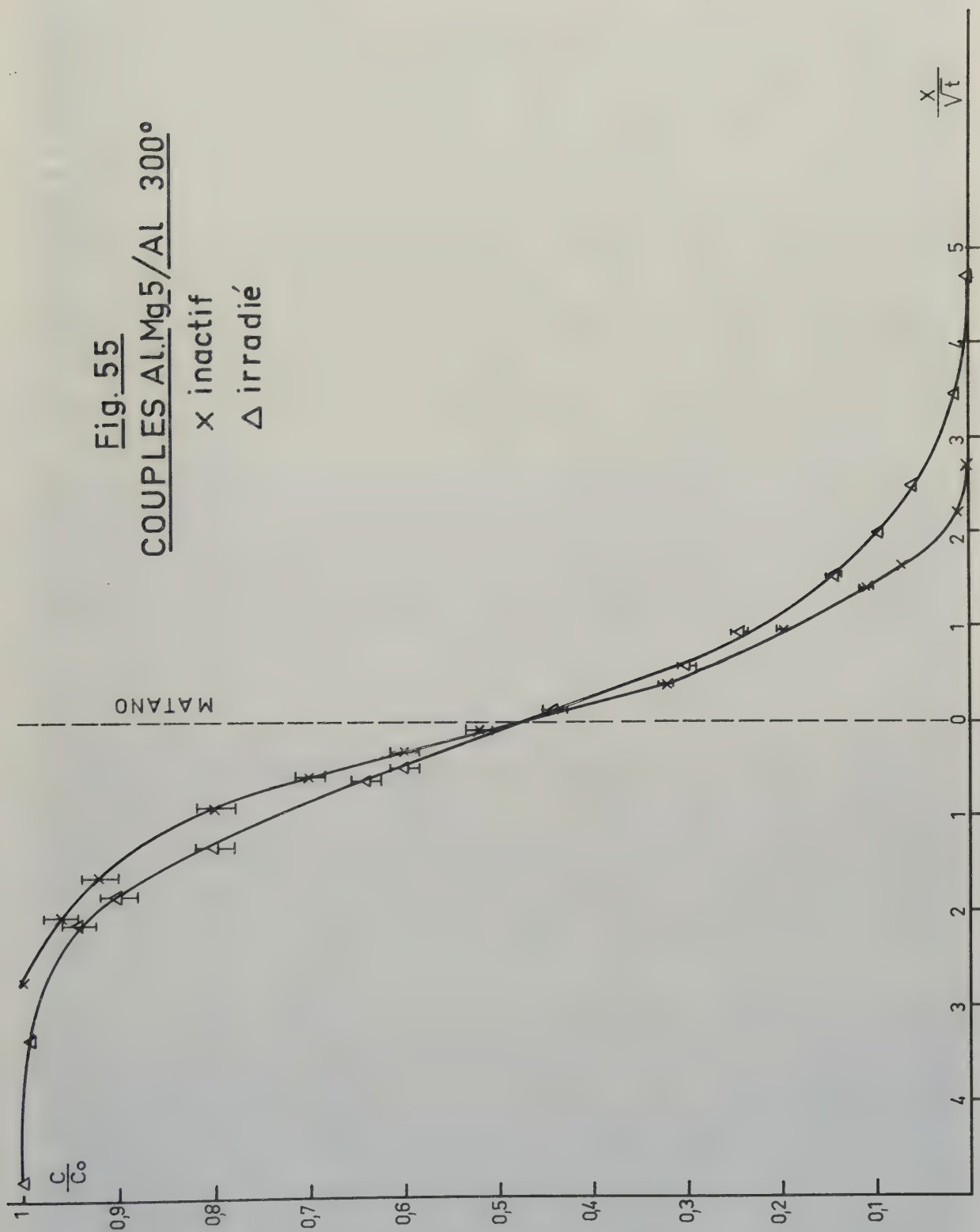
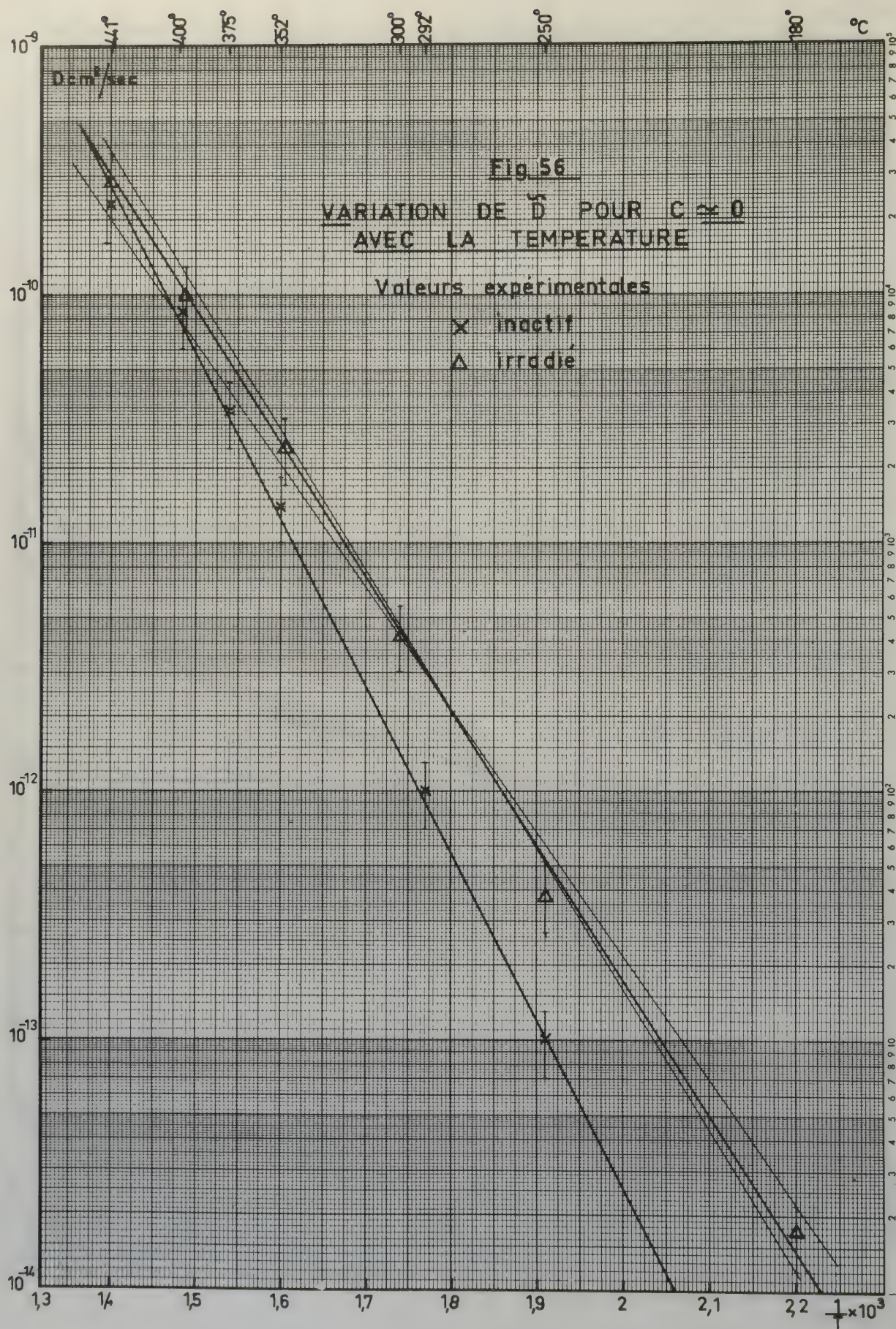
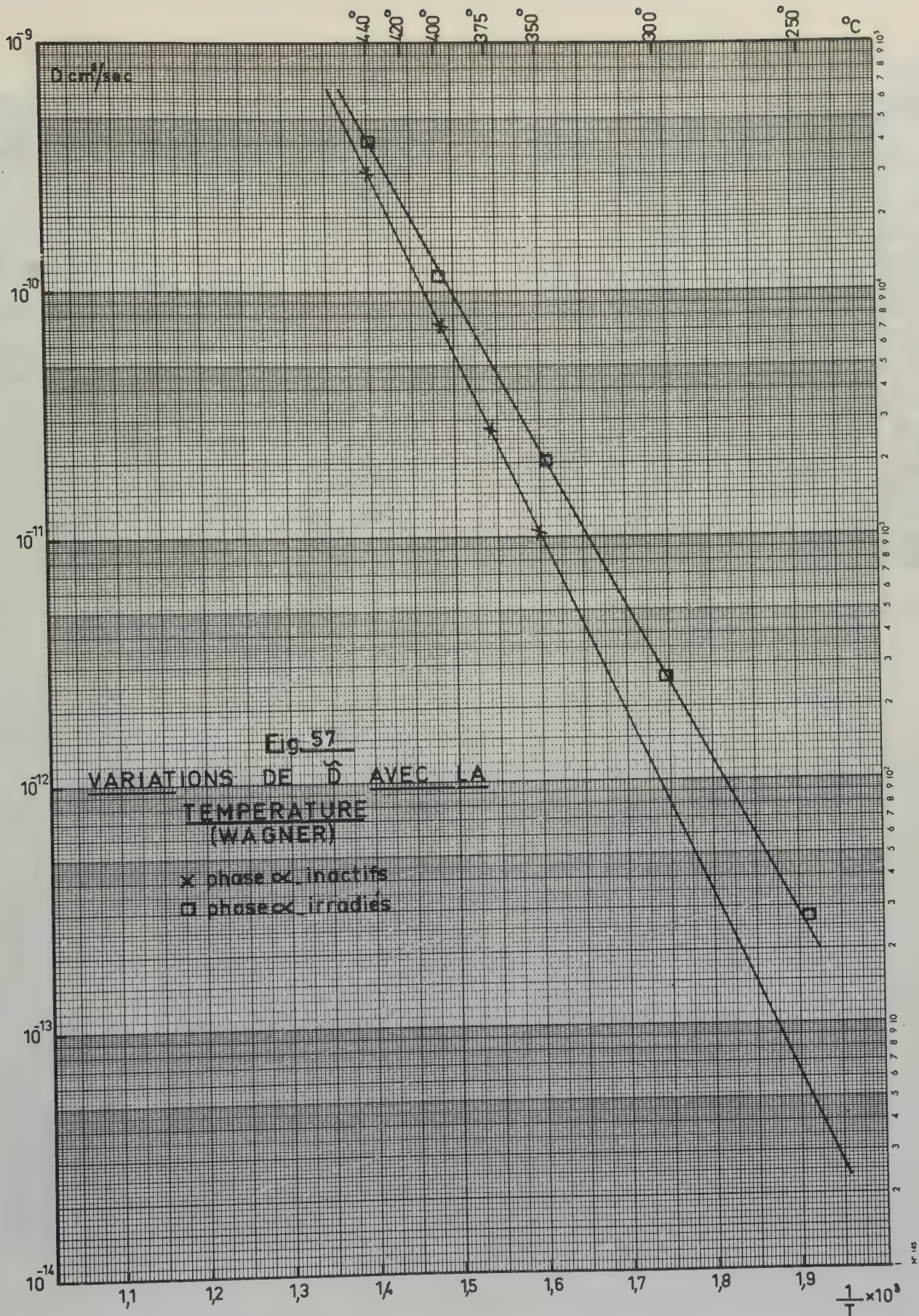


Fig. 55
COUPLES AL.Mg5/AL 300°

x inactif
Δ irradié







11880

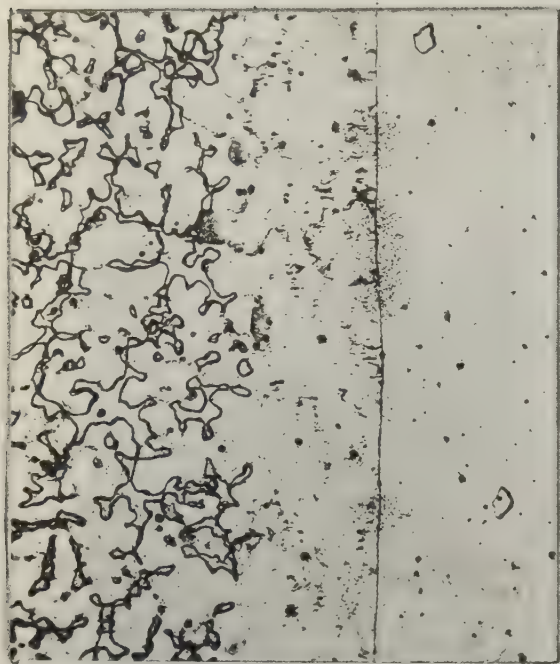


Fig. 58 - Couple MgAl 20/Mg 400° 747h.
 $\varphi = 10^{19} \text{ n/cm}^2$

11878

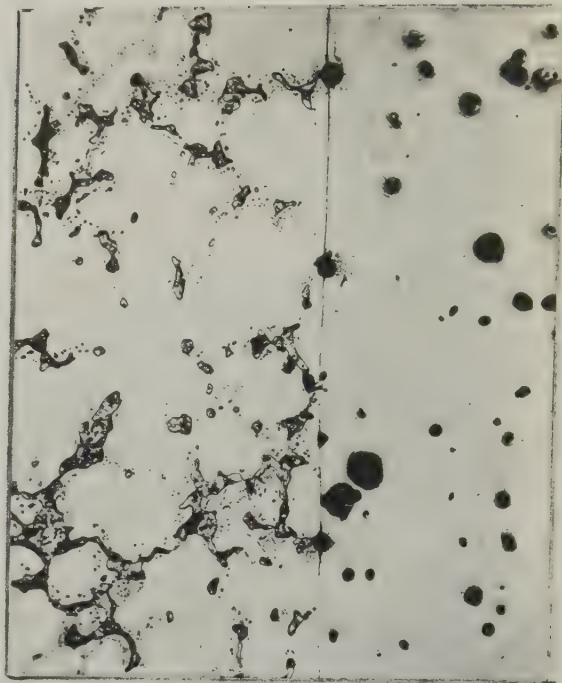


Fig. 59 - Couple MgAl 10/Mg 300° 748h.
 $\varphi = 10^{19} \text{ n/cm}^2$

12215

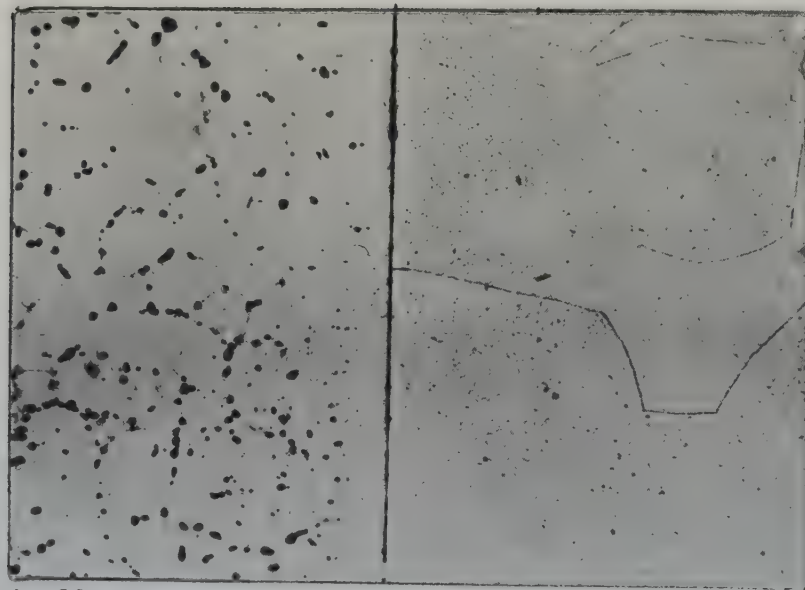


Fig. 60 - Mise en évidence des joints de grains même échantillon que Fig. 50 (AlMg 5 Al 250°)

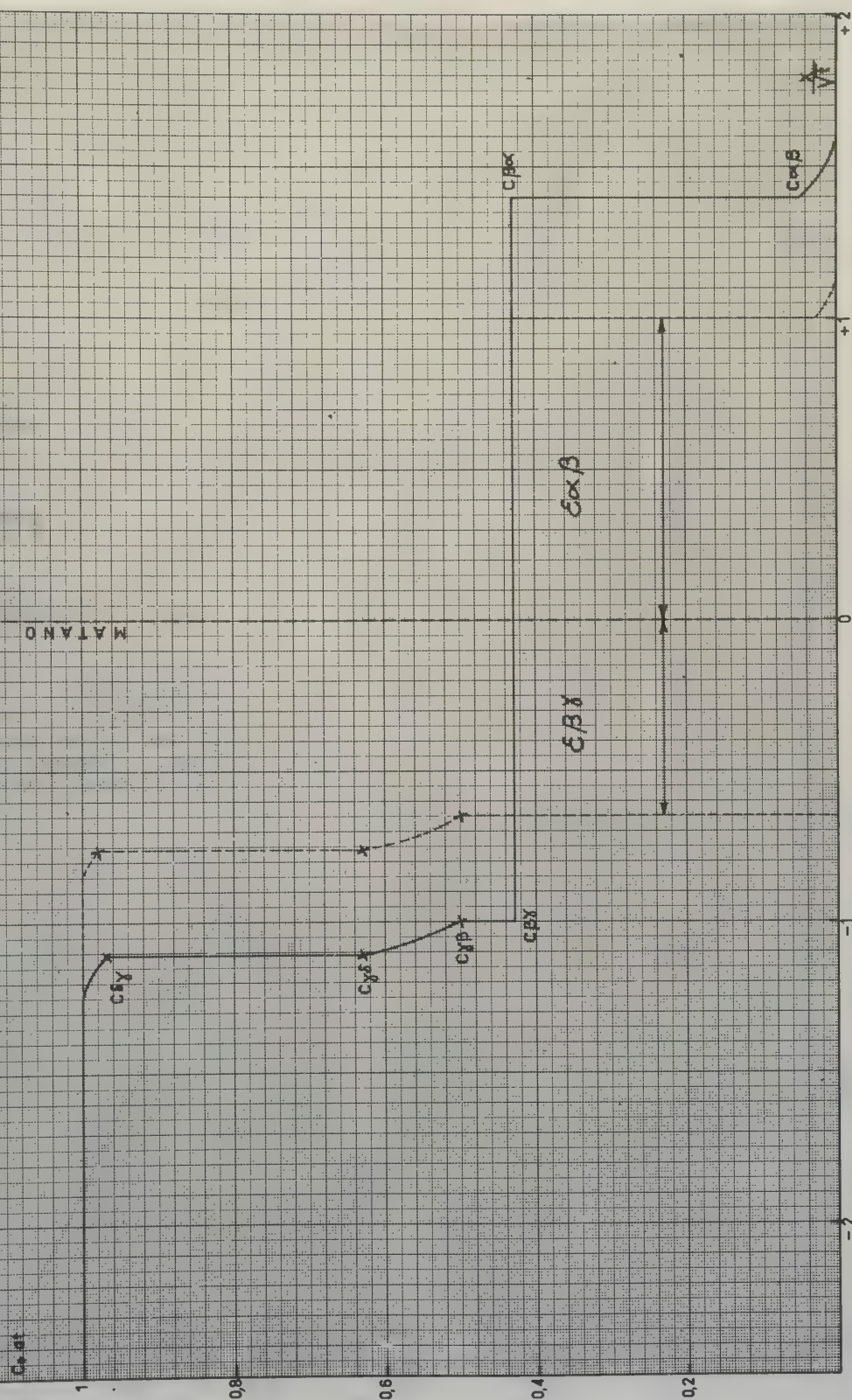
COUPLE AL.Mg.

COUPLE ALMg.
CROISSANCE DES ZONES A 200°

Abcissa in $\frac{\lambda}{\sqrt{t}}$

Index

Eradi



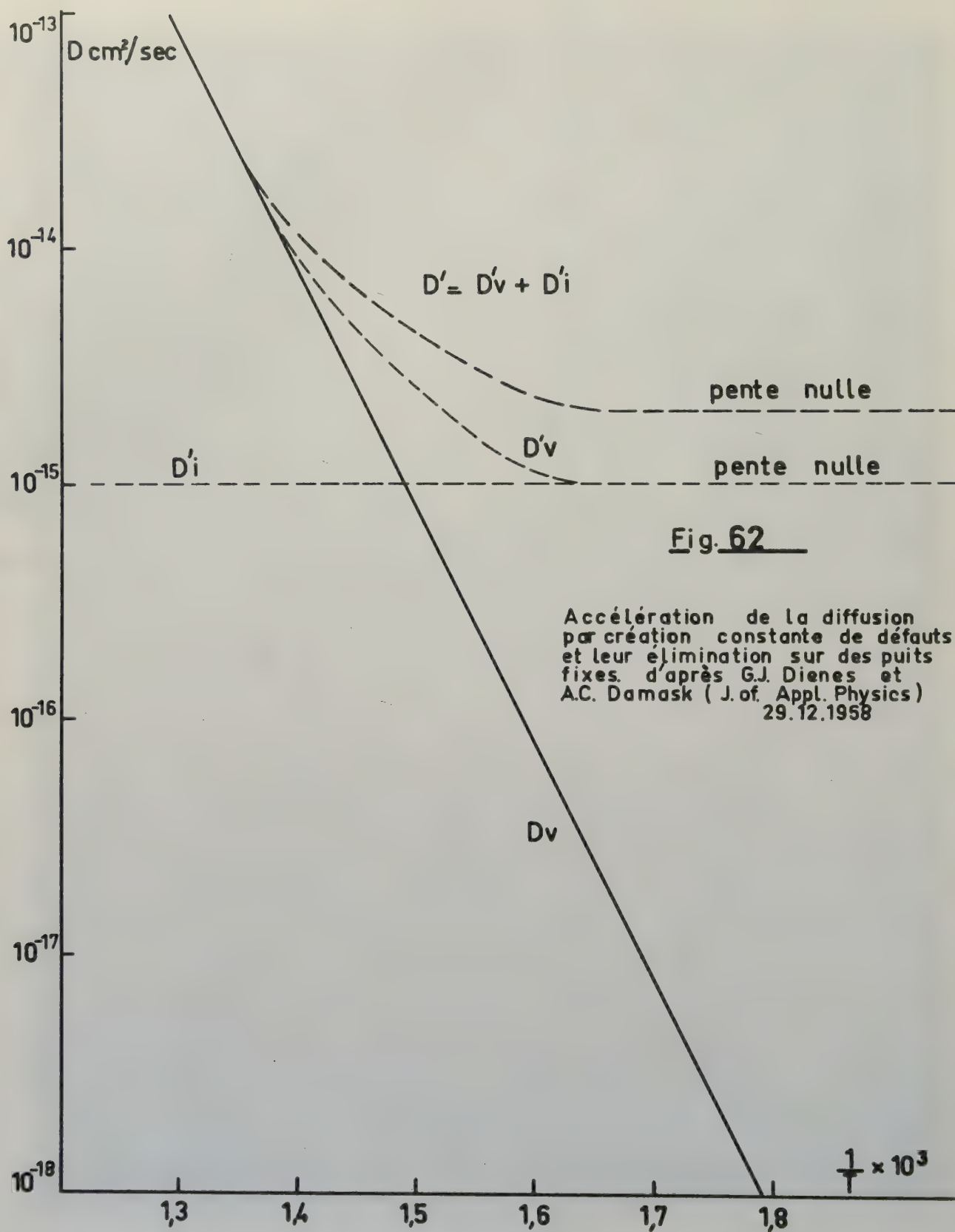
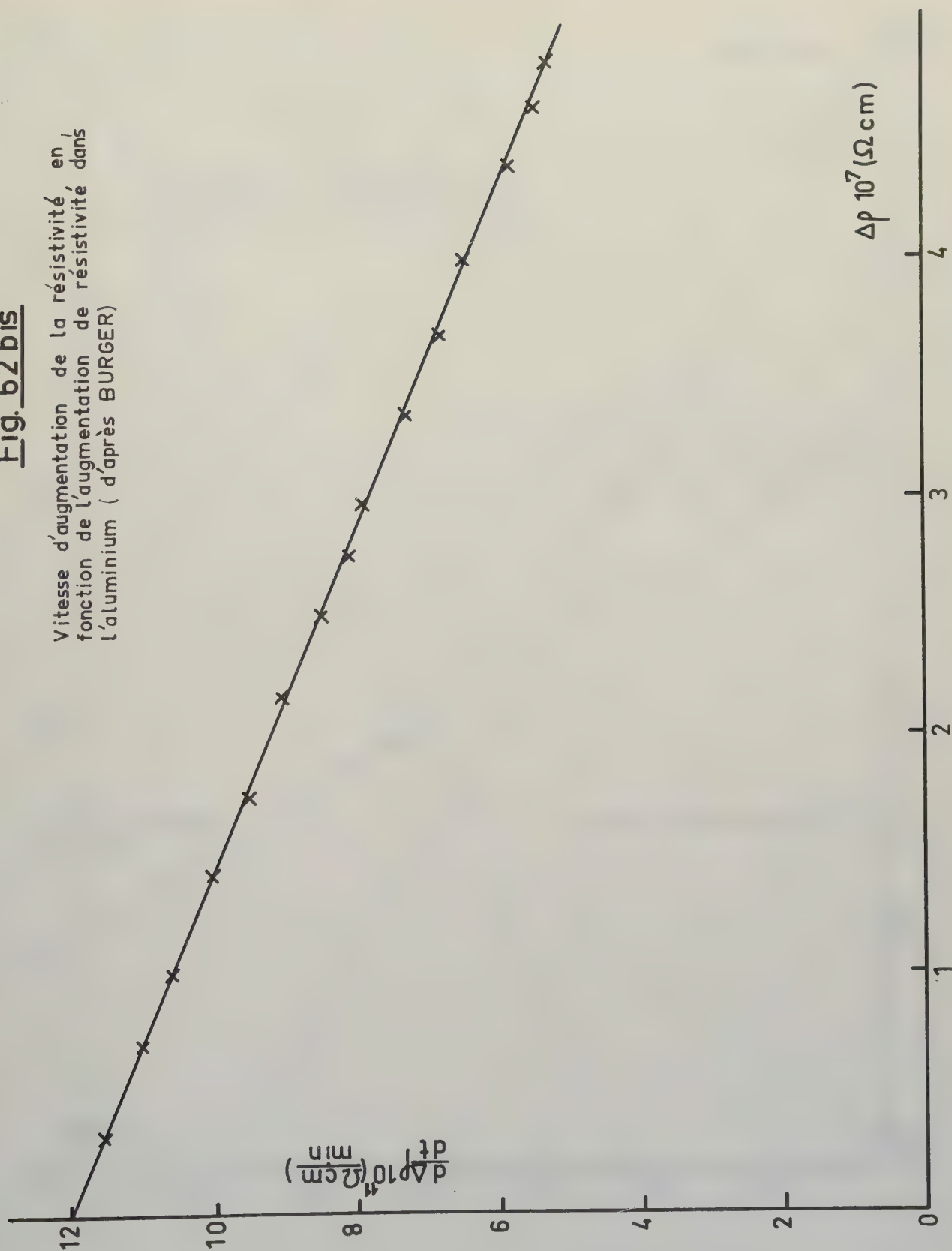
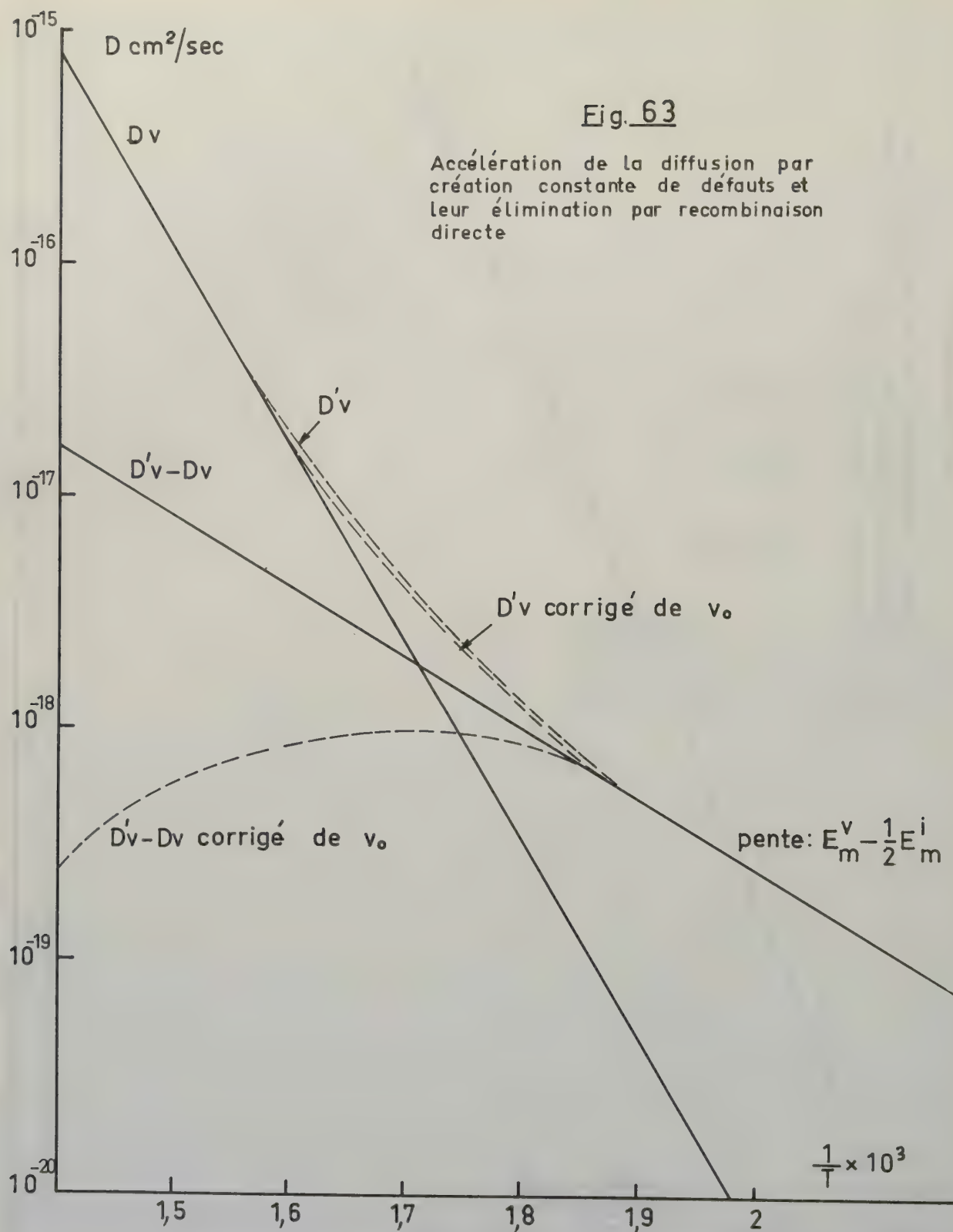


Fig. 62 bis

Vitesse d'augmentation de la résistivité, en fonction de l'augmentation de résistivité dans l'aluminium (d'après BURGER)





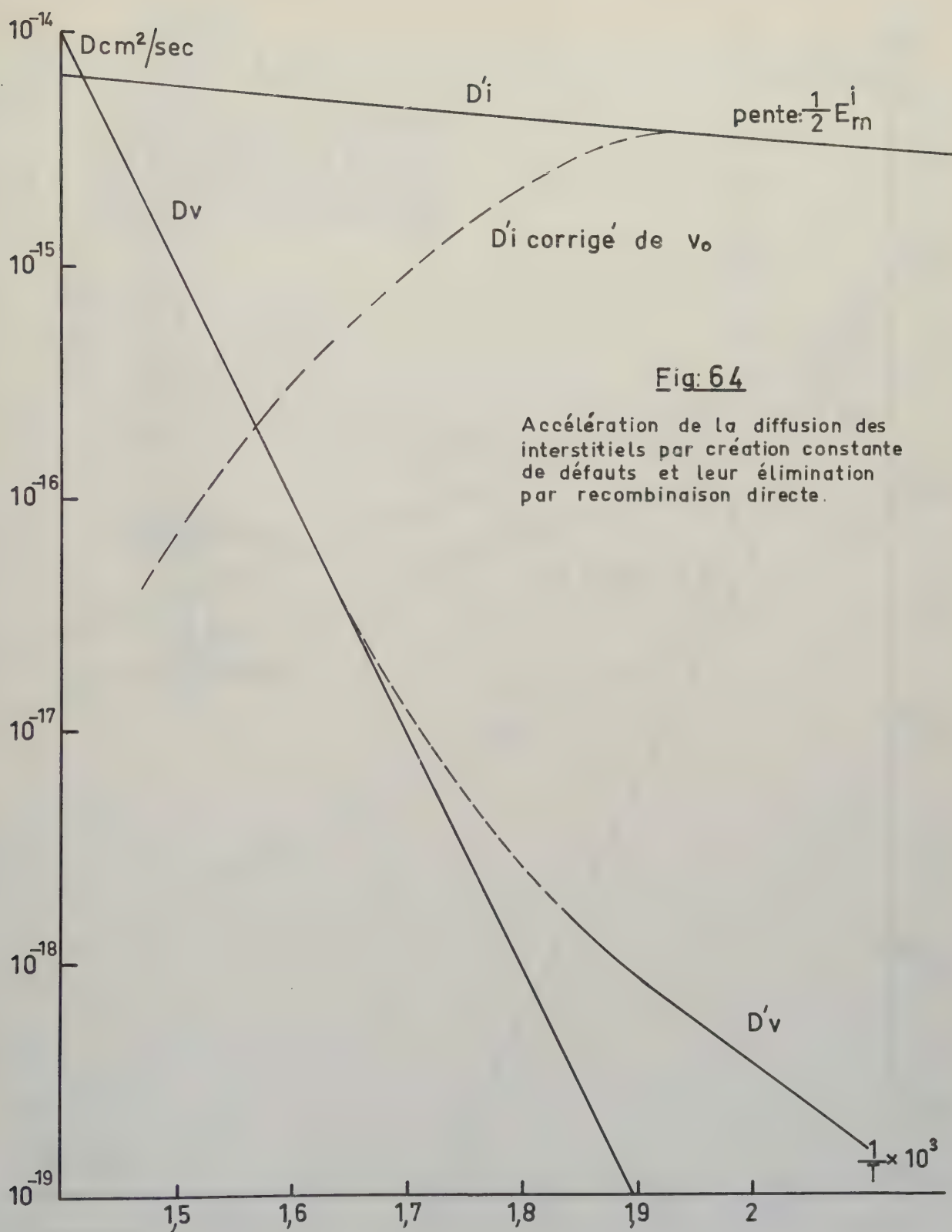


Fig: 64

Accélération de la diffusion des interstitiels par création constante de défauts et leur élimination par recombinaison directe.

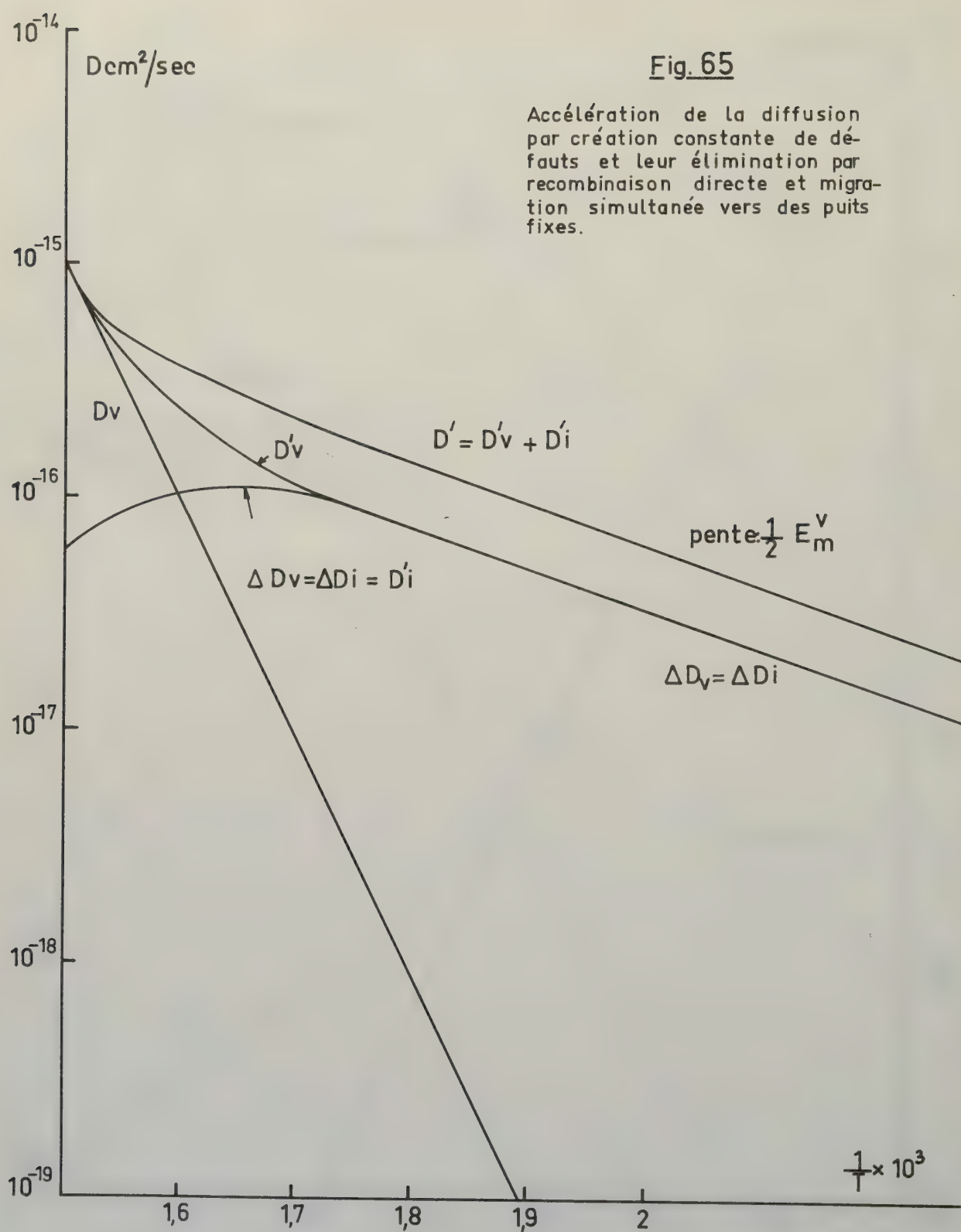
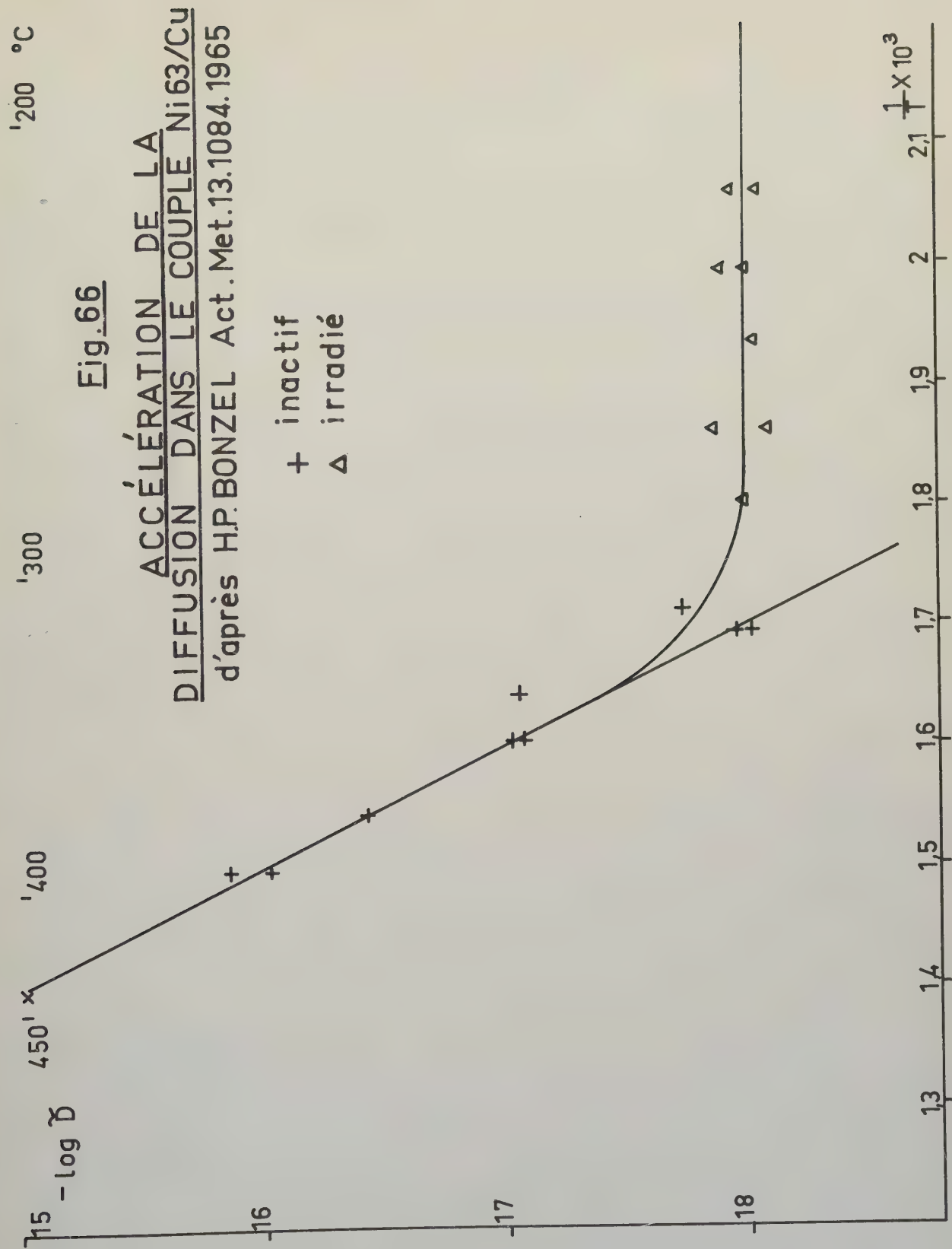


Fig. 65

Accélération de la diffusion par création constante de défauts et leur élimination par recombinaison directe et migration simultanée vers des puits fixes.



DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

L'ultravide et ses applications en métallurgie

VU

LE PRESIDENT DU JURY

P. LACOMBE

VU ET APPROUVE

ORSAY, LE 26 MAI 1969

LE DOYEN DE LA FACULTE DES SCIENCES

D'ORSAY

G. POITOU

VU

ET PERMIS D'IMPRIMER

LE RECTEUR DE L'ACADEMIE

DE PARIS

Jean ROCHE

